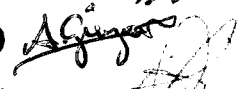
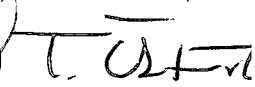


175804

**1,8-DİKETONDAN HALKA OLUŞTURMA YÖNTEMİ İLE
FONKSİYONEL GRUPLU POTANSİYEL ORGANİK
SÜPERİLETKENLERİN DİZAYN VE SENTEZLERİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Kimyager Figen TÜRKSOY
509972002**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 19 Şubat 2004**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ümit TUNCA 
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Gürkan HIZAL (İ.T.Ü.) (RED) 
Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR (M.Ü.) 
Doç.Dr. Okan SİRKECİOĞLU (İ.T.Ü.) 
Prof.Dr. Turan ÖZTÜRK (İ.T.Ü.) (RED) 

MART 2004

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince her türlü desteğini vererek bilgisini benimle paylaşan Sayın Hocam Prof. Dr. Ümit TUNCA'ya,

Deneysel çalışmalarımı yaptığım süre boyunca bana her türlü imkanı sağlayan TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü'ne,

Her zaman bana destek olan sevgili arkadaşım Dr. Okşan KARAL YILMAZ'a,

Beni yetiştiren sevgili aileme ve doktora yaptığım süre boyunca bana her konuda gereken yardım, anlayış ve sabır gösteren sevgili eşim Kadir TÜRKSÖY'a teşekkürü bir borç bilirim.

MAYIS 2003

Figen TÜRKSÖY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	viii
TABLO LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xvii
TÜRKÇE ÖZET	xviii
SUMMARY	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Süperiletkenlik	1
1.2. Süperiletkenliğin Tarihçesi	2
1.3. Organik Molekülden Süperiletkenlere	6
1.3.1. 1D-Organik Süperiletkenleri (T_C =yaklaşık 1K)	7
1.3.2. 2D- Organik Süperiletkenleri (T_C =1K'den 12.5 K'e)	8
1.3.3. 3D- Organik Süperiletkenleri (T_C =18K'den 45 K'e)	9
1.3.4. Poliçalkonlanmış TTF	9
1.3.5. Genişletilmiş π -Konjugasyonu	10
1.3.6. Fonksiyonlandırılmış TTF	11
1.3.7. Dimerik ve Oligomerik TTF	12
1.4. Moleküler Elektronik	14
1.4.1. TCNQ ve TTF Sistemleri	15
1.4.2. Metal-ditiyolat sistemleri	19
1.4.3. Metalmakrosiklik	19
1.4.4. Fullerenler	20
1.5. TTF Kimyasında mevcut olan eğilimler	21
1.5.1. Fonksiyonlandırılmış TTF türevlerinde hidrojen bağları	23
1.5.2. Donor sistemlerde genişletilmiş π -konjugasyonu	24
1.6. Bis(etilenditiyo)tetratiyafülvalen	26
1.6.1. α -faz	27
1.6.2. β -faz	27
1.6.3. κ -faz	28
1.6.4. Substitue ET türevleri	28
2. LAWESSON'S REAKTİFİ VE FOSFORPENTASÜLFİT	30
2.1. Lawesson's reaktifi	30
2.1.1. Karbonil bileşikleriyle reaksiyonu	31
2.1.1.1. Keton	31
2.1.1.2. Karboksilik asit ve tiyokarboksilik asitlerin esterleri	34
2.1.1.3. Karboksilik asitlerin amitleri	35
2.1.1.4. Karboksilik asitlerin hidrazide'leri	40
2.1.2. Sülfür içeren heterosiklik bileşiklerin sentezi	44
2.1.3. Sülfür ve fosfor içeren heterosiklik bileşiklerin sentezi	51

2.1.4. Element-Oksijen içeren bileşiklerde reaksiyon	58
2.2. Fosforpentasülfit	63
3. DENEYSEL KISIM	81
3.1. Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2,tiyoxoditiyole-4,5-ditiyolat) zinkat eldesi	82
3.2. 4,5-Dibenzoiltiyo-1,3-ditiyol-2-tiyon oluşumu	83
3.3. 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyone disodyum tuzu eldesi	84
3.4. 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]-1-fenil-1-ethanon (R=H) eldesi	84
3.5. 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine-2-tiyone, 6-feniltiyeno[2,3- <i>d</i>]ditiyole-2-one, 2,5-difeniltiyfen, 2,4-difeniltiyfen ve 3,6-difeniltiyeno[2,3- <i>b</i>][1,4]ditiyine maddelerinin oluşumu	85
3.6. 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-one (R=H) oluşumu	88
3.7. 1-(4-metoksifenil)-2- $\{$ 5-[2-(4-metoksifenil)-2-oxoetilsülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil $\}$ -1-ethanon (R=OCH ₃) eldesi	89
3.8. 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine-2-tiyone ve (4-metoksifenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>]-1,3-ditiyol-2-tiyone (R=OCH ₃) eldesi	90
3.9. 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-one (R=OCH ₃) eldesi	91
3.10. 1-(4-bromfenil)-2- $\{$ 5-[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksilsülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil $\}$ -1-ethanon (R=Br) eldesi	92
3.11. 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine-2-tiyone, 6-(4-bromfenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyole-2-tiyone ve 2,5-di(4-bromfenil)tiyofen	93
3.12. 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>d</i>][1,4]ditiyin-2-one eldesi	95
3.13. 1-[5-(2-oxopropilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]aseton eldesi	96
3.14. 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine-2-thione oluşumu	97
3.15. 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-one oluşumu	97
3.16. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-metil [1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine (Cross couple) ve self couple maddelerin oluşumu	98
3.17. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-fenil[1,3]ditiyolo [4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu	100
3.18. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol -2-yliden]-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu	101
3.19. 5-(4-bromfenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden] [1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu	103
3.20. 6,6-Bis(hidroksimetil)-6,7-dihidro-5 <i>H</i> -[1,3]-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]	

[1,4]ditiyepine-2- tiyone oluşumu	104
3.21. 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihydro-5H-[1,3]-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]-[1,4]-ditiyepin-2-tiyone oluşumu	105
3.22. 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-5,6-dihidro-7H-1,3-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]-1,4- ditiyepin-2-tiyone oluşumu	106
3.23. 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu	107
3.24. 6-Hidroksimetil-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol eldesi	108
3.25. 2-[5-(4-Bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu	110
3.26. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6-hidroksimetil-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol eldesi	111
3.27. 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu	112
3.28. 6-Hidroksimetil-2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine-6-ylmetanol eldesi	113
3.29. 6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu	115
3.30. 6-hidroksimetil-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine-6-ylmetanol eldesi	116
3.31. 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]1,4-ditiyin-2-tiyone eldesi	117
3.32. 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]1,4-ditiyin-2-one eldesi	117
3.33. 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin ve self couple maddelerin eldesi	118
3.34. 4-[2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-5-yl]fenilbromid ve self couple maddelerin eldesi	119
3.35. 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi	120
3.36. 6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-one eldesi	121
3.37. 2-[6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-yliden]-5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi	122

3.38. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-(4-metoksifenil) tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi	123
3.39. 6-(4-bromfenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-one eldesi	124
3.40. 6-(4-bromfenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi	125
3.41. 6-feniltiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-one eldesi	126
3.42. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-feniltiyeno [2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi	127
3.43. Dimetil(2R,3R)-2,3-bis(2-metoksietoksimetoksi)butane-1,4-dioat eldesi	128
3.44. (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksimetoksi)butane-1,4-diol eldesi	129
3.45. (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksimetoksi)-1,4-bis(4'-metil-fenilsülfoniloksi)butane eldesi	129
3.46. (2R,3R)-1,4-Diiodo-2,3-bis(2-metoksietoksimetoksi)butane eldesi	130
3.47. (6R,7R)-6,7-Bis(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro-1,3-ditiyol[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine-2-tiyone eldesi	131
3.48. (6R,7R)-6,7-bis-(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro-1,3-ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocin-2-one eldesi	132
3.49. 6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole [4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi	133
3.50.2-(5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi	134
3.51. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole [4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi	135
3.52. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi	136
3.53. 2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi	137
3.54. Siklik Voltametri Ölçümleri	138
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	139
4.1. Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3-ditiyole-2-tiyone-4,5-ditiyolat) zinkat	139
4.2. 4,5-Dibenzoiltiyo-1,3-ditiyol-2-tiyon	140
4.3. 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyone:Disodyum tuzu	141
4.4. 1,8-diketon oluşumu	141
4.5. 1,4-Ditiyin ve Tiyofen Halkalarının Oluşum Mekanizması	142
4.6. Oxo bileşiğinin oluşumu	146
4.7. Birleştirme Reaksiyonu	148
4.8. MEM gruplarını takma reaksiyonları/I. Yöntem	150

4.9. MEM gruplarını takma reaksiyonları/II. Yöntem	153
4.10. CV Ölçüm Sonuçları	155
4.11. 3,6-Difeniltiyone[2,3-b][1,4]ditiyine'in X-Ray kristal yapısı	160
KAYNAKLAR	161
ÖZGEÇMİŞ	176



KISALTMALAR

TCNQ	: Tetrasiyanoquinon
TTF	: Tetratiyafulvalen
TSF	: Tetraselenafulvalen
ET-BEDT	: Bis(etilenditiyo)tetratiyafulvalen
TMTSF	: Tetrametiltetraselenefulvalen
NMP	: 10-methylacridinyum
TMTTF	: Tetrametlitetratiyafulvalen
DMET	: 2-(4,5-dimetil-1,3-diselenol-2-yliden)-5,6-dihidro [1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine
DMET-TSF	: 2-(4,5-dimetil-1,3-diselenol-2-yliden)-5,6-dihidro[1,3] diselenolo[4,5-b][1,4]ditiyine
TMET-STF	: 2-(5,6-dihidro-4-H-siklopenta[d][1,3]diselenol-2-yliden)- 5,6-dihidro[1,3]diselenolo[4,5-b][1,4]ditiyine
MDT-TTF	: 2-(1,3-ditiyol-2-yliden)-5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine
MET	: 2-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,3]ditiyol-2-yliden5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- b][1,4]ditiyine
BDT-TTP	: 2,5-di(1,3-ditiyol-2yliden) [1,3]ditiyolo[4,5-d][1,3]ditiyole
DTEDT	: 1-(1,3-ditiyol-2-yliden)-2[5-(1,3-ditiyol-2-yliden)[1,3]ditiyolo[4,5- d][1,3]ditiyol-2-yliden]ethan
BEDDH-TTP	: Dimerik ve oligomerik TTF Türevleri
DM-DCNQI	: 2,5-dimetil-2,5-siklohexadiene-1,4-diylidenebiscyanamid
BEDO-TTF	: 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]dioxin-2-yliden)-5,6- dihidro[1, 3]ditiyolo[4,5-b][1,4]dioxine
TTeF	: Tetratellurafulvalen
BSC	: Bardeen-Cooper-Schreiffer Teorisi
DMDTEHTTF	: 2-[2-(4,5-dimetil-1,3-ditiyol-2-yliden)-5-(2-hidroksietilsülfanil)-1,3 -ditiyol-4-ylsülfanil]-1-ethanol
Me₂ET	: Dimetilbis(etileneditiyo)tetratiyafulvalen
Me₄ET	: Tetrametilbis(etilenditiyo)tetratiyafulvalene
LR	: Lawesson's reaktifi
HMPA	: Hegzametilfosforamid
P₄S₁₀	: Fosforpentasülfid
DDTTA	: 3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-2,6-dioxa-4a,8a-diazaanthracene- 1,5-dione
DDTTA-S	: 3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-5-tiyoxo-2,6-dioxa-4a,8a- diazaanthracene-1-one
DDTTA-S₂	: 3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-2,6-dioxa-4a,8a-diazaanthracene- 1,5-ditiyone
Hg(OAc)₂	: Civaasetat
P(OEt)₃	: Trietilfosfit
TBABF₄	: Tetrabutylamonyumtetrafluorborat
MEM	: Metoksietoksimetil
CV	: Siklik voltametri

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Etil-2-açilaminobenzoatın LR ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin verimi	45
Tablo 4.1. Ditiyin ve Tiyofen halkalarının P_4S_{10} ve Lawesson's reaktant'a göre verimleri	144
Tablo 4.2. Ditiyin ve dimetil ile couple olmuş maddeler	156
Tablo 4.3. Ditiyin ve yarım ET ile couple olmuş maddeler	157
Tablo 4.4. Tiyofen ve dimetil ile couple olmuş maddeler	158
Tablo 4.5. Ditiyin ile couple olmuş OH'lı maddeler	159

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : TCNQ Molekülünün yapısı	3
Şekil 1.2 : TTF ve TMTSF Molekülleri	4
Şekil 1.3 : BEDT-TTF veya ET Molekülü	4
Şekil 1.4 : Fulleren C ₆₀ Molekülü	6
Şekil 1.5 : NMP-TCNQ Tuzu	7
Şekil 1.6 : TTF-TCNQ Tuzu	7
Şekil 1.7 : TMTTF Molekülü	7
Şekil 1.8 : BEDT-TTF Türevi Moleküller.....	8
Şekil 1.9 : Poliçalkonlanmış TTF Türevleri.....	10
Şekil 1.10 : Genişletilmiş π -Konjugasyonu içeren TTF Türevleri.....	11
Şekil 1.11 : Fonksiyonlandırılmış TTF Türevleri	12
Şekil 1.12 : Dimerik ve Oligomerik TTF Türevleri	14
Şekil 1.13 : TCNQ Anyon radikali oluşumu	15
Şekil 1.14 : TTF Katyon radikalinin oluşumu	16
Şekil 1.15 : π -elektron donörleri	18
Şekil 1.16 : Metalmakrosiklik Pc sistemi	20
Şekil 1.17 : İzosiyanatın tetrathiafulvalenelityum ile reaksiyonu	24
Şekil 1.18 : Genişletilmiş π -Konjugasyonu	24
Şekil 1.19 : TTF bağlı sistemlerde π -konjugasyon ile genişlemiş molekül..	25
Şekil 1.20 : Eter grupları içeren π -konjugasyon ile genişlemiş molekül ...	25
Şekil 1.21 : Tetratiyoethane içeren simetrik ve simetrik olmayan türevler..	26
Şekil 1.22 : α -faz	27
Şekil 1.23 : β -faz	28
Şekil 1.24 : κ -faz	29
Şekil 2.1 : Lawesson's reaktantı	30
Şekil 2.2 : Ketonların LR ile reaksiyonları	31
Şekil 2.3 : 9-acridanone'un LR ile reaksiyonu	31
Şekil 2.4 : Organofosfor betaine Oluşumu	32
Şekil 2.5 : Dibenziiketoneun LR ile reaksiyonu	32
Şekil 2.6 : Siklohexanonun LR ile reaksiyonu	32
Şekil 2.7 : Siklik α,β -doymamış ketonların LR ile reaksiyonu	33
Şekil 2.8 : Enaminlerin LR ile reaksiyonu	33
Şekil 2.9 : Çalkon'un LR ile dimerizasyonu	33
Şekil 2.10 : Karboksilik asitlerin aromatik ve alifatik esterlerinin LR ile reaksiyonu	34
Şekil 2.11 : S-ester karboksilik asidin LR ile reaksiyonu	34
Şekil 2.12 : Alkil karboksilatların LR ile etere dönüşümü	34
Şekil 2.13 : Tiyoobenzoikasitin LR ile reaksiyonu	35

Şekil 2.14 : Karboksilik-ditiyofosfonikasitanhidritin reaksiyonları	35
Şekil 2.15 : Karboksiamitlerin LR ile reaksiyonu	36
Şekil 2.16 : Bifonksiyonel amit	36
Şekil 2.17 : Siklik amidler	36
Şekil 2.18 : Salisilik anilide'in LR ile reaksiyonu	37
Şekil 2.19 : Sikloheksilsalisilikamid'in LR ile reaksiyonu	37
Şekil 2.20 : Amidin amine indirgeme reaksiyonu	38
Şekil 2.21 : LR ile tiyoxo-tiyoamide eldesi	38
Şekil 2.22 : Enamin molekülünün LR ile reaksiyonu	39
Şekil 2.23 : Enamin molekülünün LR ile reaksiyonu	39
Şekil 2.24 : Peptid molekülünün LR ile reaksiyonu	40
Şekil 2.25 : Karboksilik asit hidrazide'in LR ile reaksiyonu	40
Şekil 2.26 : 3,5-Pyrazolidion'un LR ile reaksiyonu	41
Şekil 2.27 : 1,2-difenil-3,5-pyrazolidinedion LR ile reaksiyonu	41
Şekil 2.28 : 1,4-Phthalazinedion'un LR ile reaksiyonu	42
Şekil 2.29 : LR'nin parçalanması	42
Şekil 2.30 : O,S-değişim reaksiyonu	43
Şekil 2.31 : Fosfordithioasitten siklik araürünün oluşması	44
Şekil 2.32 : Etil-2-açilaminobenzoatın LR ile reaksiyonu	44
Şekil 2.33 : 2-açilamino-5-etil-3-tiyofen karboksilatın LR ile reaksiyonu	45
Şekil 2.34 : Enamin LR ile reaksiyonu	46
Şekil 2.35 : Substitüe olmamış ve 2-monosubstitüe-3-oxoaçilat'ın LR ile reaksiyonu	46
Şekil 2.36 : N-substitüe 2-merkaptobenzamid veya disülfidlerinin LR ile reaksiyonu	47
Şekil 2.37 : N,N'-Disubstitüe-2-merkaptobenzamide ve disülfidlerinin LR ile reaksiyonu	47
Şekil 2.38 : 2-merkaptobenzoikasit veya disülfidinin LR ile reaksiyonu ..	47
Şekil 2.39 : Silan ile sekonder aminlerin reaksiyonu.....	48
Şekil 2.40 : Laktonların LR ve P ₄ S ₁₀ ile reaksiyonu	49
Şekil 2.41 : Spirosikliklaktonun LR ile reaksiyonu	49
Şekil 2.42 : Tetrahidro-2-oxo-3-furankarboksilikasit etilesterinin LR ile reaksiyonu	49
Şekil 2.43 : Laktam ile LR reaksiyonu	50
Şekil 2.44 : Laktamın LR ile reaksiyonu	50
Şekil 2.45 : Monotiyoxoimide ve dithio türevleri	50
Şekil 2.46 : Salisilik asitin LR ile reaksiyonu	51
Şekil 2.47 : 2-Aminobenzoik asit ve Methyl-2-aminobenzoate'ın LR ile reaksiyonu	52
Şekil 2.48 : Moleküllü aminasyon reaksiyonu	52
Şekil 2.49 : Aminlerin LR ile reaksiyonu	53
Şekil 2.50 : N-fenilhidrazit karbosilikasitin LR ile reaksiyonu	54
Şekil 2.51 : β-karboksilikasitin nitril ve amid formunda LR ile reaksiyonu	54
Şekil 2.52 : 4H-1,3,2-oxofosforinin oluşumu	55

Şekil 2.53	: Asiklikketonun LR ile reaksiyonu	55
Şekil 2.54	: Siklopentanon LR ile reaksiyonu	56
Şekil 2.55	: LR' ile çalkon'un reaksiyonu	56
Şekil 2.56	: Çalkon ve LR'nin reaksiyonu	56
Şekil 2.57	: Benzofenilhyrazoilklorid'in LR ile reaksiyonu	57
Şekil 2.58	: β -Propiolakton ve 3-metil analogunun LR ile reaksiyonu	57
Şekil 2.59	: Siklofosfazen zincirinin LR ile reaksiyonu	58
Şekil 2.60	: Sülfoksit ve Tetrahidrotiyofenilsülfoksitin LR ile reaksiyonu	59
Şekil 2.61	: Nitrobenzene'in LR ile reaksiyonu	59
Şekil 2.62	: Nitrosobileşiği ile LR reaksiyonu	60
Şekil 2.63	: Alifatik N-nitrosoamin ile LR reaksiyonu	60
Şekil 2.64	: Heterosiklik-1,3,2-tiyafosfzol Oluşumu	61
Şekil 2.65	: Benzal-anilin araürünün oluşumu	61
Şekil 2.66	: Nitron ve pridinN-oksitin LR ile reaksiyonu	62
Şekil 2.67	: Qinoline N-oksit ile LR'nin reaksiyonu	62
Şekil 2.68	: P=O sisteminde O→S değişimi	63
Şekil 2.69	: Kamforsülfonik asit'in P_4S_{10} ile reaksiyonu	63
Şekil 2.70	: Tiyonlanmış ara ürünler	64
Şekil 2.71	: Phthalide ve phthalic anhidritin P_4S_{10} reaksiyonu	64
Şekil 2.72	: O, S değişim reaksiyonu	65
Şekil 2.73	: Benzilideneditiyophthalide eldesi	65
Şekil 2.74	: Penta thiepino[6,7-b]indole eldesi	66
Şekil 2.75	: 1-Methyl-2-(1,3,4-tiyadizaol-2-yl)-4-nitropirol eldesi	66
Şekil 2.76	: 5-aminotiyazole türevli heterosiklik bileşiklerin sentezi	67
Şekil 2.77	: 2,4-bis(p-metoksifenil)-1,3-ditiyadifosfaten disülfid eldesi	67
Şekil 2.78	: Ditiyadifosfaten disülfid türevi	68
Şekil 2.79	: 2-(5-metil-4-oxazolil)-1,3,4-tiyadizaole eldesi	68
Şekil 2.80	: 3-ariltiyofen eldesi	69
Şekil 2.81	: $t-Bu_3Ga$ 'un P_4S_{10} ile reaksiyonu	69
Şekil 2.82	: Primidionen eldesi	70
Şekil 2.83	: Naphthalene türevi disülfidler	71
Şekil 2.84	: Çeşitli indol türevleri	71
Şekil 2.85	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	72
Şekil 2.86	: 7-kloro-3-(1-methyl-2-trifluoroasetilhidrazino)-2- tiyoxo-1,2-dihidroquinoxaline	72
Şekil 2.87	: 1-(2',3',5'-Tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranozil)-2-oxo (1H)- pyrimido[4,5-b]pyrimidine-4(3H)-tiyon	73
Şekil 2.88	: 1,3-tiyazinon, 1,3-tiyazinethion ve pyrimidinetiyon türevleri	73
Şekil 2.89	: Dikarboksilik asitlerin esterlerinin sentezi	74
Şekil 2.90	: 3-oxoesterin P_4S_{10} ve sülfür ile reaksiyonu	74
Şekil 2.91	: PITN'in azaanologlarının reaktivitesi	75

Şekil 2.92	: 5,6-Dihidro-4-(3-tiyono[1,2]ditiyol-4-yl)- [1,2]-ditiyol[3,4-b][1,4]tiyazine-3-tiyon eldesi	75
Şekil 2.93	: 3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-2,6-dioxa-4a,8a-diazaanthracene-1,5-dione'nun P ₄ S ₁₀ ile reaksiyonu	76
Şekil 2.94	: 1,6,6aλ ⁴ -Tritiyapentalen ve 1,2-ditiyol-3-yidenetiyon	76
Şekil 2.95	: Tritiyapentalen türevlerine	77
Şekil 2.96	: Benzo-1,4-tiyazine, benzotiyazole veya indole türevleri	78
Şekil 2.97	: Benzoheterazepinone (321 veya 323) ve P ₄ S ₁₀ reaksiyonu ..	78
Şekil 2.98	: Bis(ditiyobenzil)nikel kompleksi	79
Şekil 2.99	: Asetilenik alkolün P ₄ S ₁₀ ile reaksiyonu	80
Şekil 2.100	: 2,5-disubstitue tiyofen	80
Şekil 2.101	: Üre sentezi	81
Şekil 2.102	: İso-tiyanaphthene türevleri.....	81
Şekil 3.1	: Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2,tiyoxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat	82
Şekil 3.2	: 4,5-Dibenzoil-tiyo-1,3-ditiyole-2-tiyone oluşumu	83
Şekil 3.3	: 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyon disodyum tuzu	84
Şekil 3.4	: 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]-1-fenil-1-ethanon molekülü	84
Şekil 3.5	: LR ve P ₄ S ₁₀ ile reaksiyon sonucu oluşan fenil türevi Maddeler	86
Şekil 3.6	: 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one oluşumu	88
Şekil 3.7	: 1-(4-metoksifenil)-2- λ^5 -[2-(4-metoksifenil)-2-oxoetilsülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-ethanon molekülü	89
Şekil 3.8	: LR ve P ₄ S ₁₀ ile reaksiyon sonucu oluşan fenilmetoksi türevi maddeler	90
Şekil 3.9	: 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one molekülü	91
Şekil 3.10	: 1-(4-bromfenil)-2- λ^5 -[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksüsülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-ethanon molekülü	92
Şekil 3.11	: LR ve P ₄ S ₁₀ ile reaksiyon sonucu oluşan fenilbrom türevi maddeler	93
Şekil 3.12	: 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-d][1,4]ditiyin-2-one molekülü	95
Şekil 3.13	: 1-[5-(2-oxopropilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]aseton molekülü	96
Şekil 3.14	: 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyon Molekülü	97
Şekil 3.15	: 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one molekülü	97
Şekil 3.16	: 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (Cross couple) ve self couple maddeler	98

Şekil 3.17	: 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-dithiol-2-yliden]-5-fenil [1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddeler	100
Şekil 3.18	: 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-(4- metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddeler	101
Şekil 3.19	: 5-(4-bromfenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2- yliden][1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddeler	103
Şekil 3.20	: 6,6-Bis(hidroksimetil)-6,7-dihidro-5 <i>H</i> -[1,3]-ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine-2-tiyone oluşumu.....	104
Şekil 3.21	: 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5 <i>H</i> - [1,3]-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]-[1,4]-ditiyepin-2-tiyone oluşumu.....	105
Şekil 3.22	: 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-5,6-dihidro-7 <i>H</i> -1,3- ditiyolo[4,5- <i>b</i>]-1,4-ditiyepin-2-tiyone oluşumu	106
Şekil 3.23	: 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5- fenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro- 5 <i>H</i> -[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu.....	107
Şekil 3.24	: 6-Hidroksimetil-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin- -2-yliden)-6,7-dihidro-5 <i>H</i> -[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin-6- ylmetanol eldesi	108
Şekil 3.25	: 2-[5-(4-Bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2- yliden]-6,6-i(2-metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5 <i>H</i> - [1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu	110
Şekil 3.26	: 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6- hidroksimetil-6,7-dihidro-5 <i>H</i> -[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepin -6-ylmetanol eldesi	111
Şekil 3.27	: 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)2-[5-(4- metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7- dihidro-5 <i>H</i> -[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu	112
Şekil 3.28	: 6-Hidroksimetil-2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5 <i>H</i> -[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine-6-ylmetanol eldesi	113
Şekil 3.29	: 6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5- metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro -5 <i>H</i> -[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu	115
Şekil 3.30	: 6-hidroksimetil-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin -2-yliden)-6,7-dihidro-5 <i>H</i> -[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyepine -6-ylmetanol eldesi	116

Şekil 3.31	: 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]1,4-ditiyin-2-one eldesi	117
Şekil 3.32	: 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5- <i>b</i>]1,4-ditiyin-2-one eldesi	117
Şekil 3.33	: 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-(4- metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin ve self couple maddelerin eldesi	118
Şekil 3.34	: 4-[2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2- yliden)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-5-yl]fenilbromid ve self couple maddelerin eldesi	119
Şekil 3.35	: 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5- metil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi	120
Şekil 3.36	: 6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-one eldesi...	121
Şekil 3.37	: 2-[6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-yliden]- 5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi	122
Şekil 3.38	: 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-(4- metoksifenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi	123
Şekil 3.39	: 6-(4-bromfenil)tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-one eldesi	
Şekil 3.40	: 6-(4-bromfenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2- yliden]tiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi	125
Şekil 3.41	: 6-feniltiyeno[2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyol-2-one eldesi.....	126
Şekil 3.42	: 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-feniltiyeno [2,3- <i>d</i>][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi	127
Şekil 3.43	: Dimetil(2R,3R)-2,3-bis(2-metoksietoksimetoksi)butane -1,4-dioate eldesi	128
Şekil 3.44	: (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksimetoksi)butane-1,4-diol eldesi	129
Şekil 3.45	: (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksimetoksi)-1,4-bis (4'-metil-fenilsülfoniloksi)butane eldesi	129
Şekil 3.46	: (2R,3R)-1,4-Diiodo-2,3-bis(2-metoksietoksimetoksi) butane eldesi	130
Şekil 3.47	: (6R,7R)-6,7-Bis(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8- tetrahidro-1,3-ditiyol[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine-2-tiyone eldesi ...	131
Şekil 3.48	: (6R,7R)-6,7-bis-(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8- tetrahidro-1,3-ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocin-2-one eldesi....	132
Şekil 3.49	: 6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi.....	133
Şekil 3.50	: 2-(5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8- tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi...	134

Şekil 3.51	: 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-di(2-metoksimetoksietoksi)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole [4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine ve selfcouple maddelerin eldesi	135
Şekil 3.52	:2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi	136
Şekil 3.53	: 2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyin-2-yliden]- 5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5- <i>b</i>][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi	138
Şekil 4.1	: Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3-ditiyole-2-tiyone-4,5-ditiyolat)zinkat	140
Şekil 4.2	: Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3-ditiyole-2-tiyone-4,5-ditiyolat)zinkat oluşum mekanizması	140
Şekil 4.3	: 4,5-Dibenzoiltiyo-1,3-ditiyole-2-tiyone oluşumu	140
Şekil 4.4	: 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyone:Disodyum tuzu	141
Şekil 4.5	: 1,8-diketon oluşumu	141
Şekil 4.6	: 1,4-Dititin ve Tiyofen Halkalarının Oluşum Mekanizması	143
Şekil 4.7	: 2,4-disubstitue tiyofen oluşum mekanizması	145
Şekil 4.8	: 3,6-Difeniltiyone[2,3- <i>b</i>][1,4]ditiyine oluşum mekanizması	145
Şekil 4.9	: 2,5-disubstitue tiyofen oluşum mekanizması	146
Şekil 4.10	: Oxo bileşiğinin oluşumu mekanizması	147
Şekil 4.11	: Tiyofen halkasında O,S-değişim mekanizması	148
Şekil 4.12	: Couple olmuş maddenin oluşum mekanizması	149
Şekil 4.13	: MEM-gruplarını takma reaksiyonları/I.yöntem	150
Şekil 4.14	: Couple reaksiyonu	152
Şekil 4.15	: MEM Gruplarını takma reaksiyonları/II.yöntem	153
Şekil 4.16	: MEM gruplarını atma	154
Şekil 4.17	: ET'nin elektrokimyasal mekanizması	156
Şekil 4.18	: 3,6-Difeniltiyone[2,3- <i>b</i>][1,4]ditiyine'in X-Ray kristal yapısı	160

SEMBOL LİSTESİ

σ	: İletkenlik birimi($S\ cm^{-1}$)
δ	: Kimyasal kayma (ppm)
K	: Kelvin
T_C	: Kritik sıcaklık
$^{\circ}C$	: Santigrad derece
V	: Gerilim (voltaj)
I	: Akım (amper)
R	: Direnç (Ω , ohm)

1,8-DİKETONDAN HALKA OLUŞTURMA YÖNTEMİ İLE FONKSİYONEL GRUPLU POTANSİYEL ORGANİK SÜPERİLETKENLERİN DİZAYN VE SENTEZLERİ

ÖZET

Teknolojik önemi yüksek, potansiyel süperiletkenlik özelliğine sahip organik maddeleri dizayn ve sentez etmek projenin amacını oluşturmaktadır. Süperiletkenlerin en önemli özelliği enerji kaybı olmaksızın elektrik akımını iletebilme yeteneğinde olup doğal elementlerin yaklaşık dörtte birinin bu özelliği gösterdiği bilinmektedir.

Bu materyallerin önemli bazı uygulama alanlarına bakılarak şöyle sıralanabilir örneğin, kimyada “nükleer manyetik rezonas” (NMR), süperiletkenlerle çalışan manyetler, tıpta “manyetik rezonans imaging” (MRI), “mag-lev” trenler, dijital elektronikte kullanılan “Josephson junction” lar, sensörler ve kablolar.

Süperiletkenlik oldukça düşük sıcaklıklarda gözlenmektedir. Bu ise maliyet açısından pratik kullanımı zayıflatmaktadır ve bilimsel çalışmalar yüksek sıcaklıkta süperiletkenlik özelliği gösteren materyalleri sentezleme yönünde yoğunlaşmış bulunmaktadır.

Günümüzde en yaygın çalışılan organik süperiletken türevi, bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF veya ET) dir, 12.8 K’de κ -(BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂]Br ile en yüksek kritik sıcaklığa sahiptir. Bu moleküller mono anyonların radikal katyon tuzlarının metalik davranışından ve TCNQ gibi moleküllerin elektron çekici özelliğinden dolayı yarıiletken, iletken ve süperiletken özellik gösterirler.

İletkenlik özelliği geliştirmek için şu çalışmalar amaçlanmıştır;

- i) donörün yüzeyinin genişletilmesi, bu yolla “charge-transfer” tuzunda oluşan pozitif yükün molekül üzerine dağılması ve kararlılığın artırılması
- ii) radikal katyon tuz türevlerindeki anyonlar ile girişimi sağlayacak hidrojen bağı gruplarının oluşturulması

Bu iki özelliğe sahip BEDT-TTF türü heterosiklik bileşiklerin dizayn ve sentezi bu tezin amacını oluşturmaktadır.

2

Literatürde bilindiği gibi Lawesson’s reaktantı ve P₄S₁₀ ketonları tiyonlara dönüştürmede ve 1,4-diketonlardan tiyofen oluşturmada kullanılır. Bu metod, BEDT-TTF sisteminde periferik etilen köprüleri üzerindeki konjugasyonu sağlar. TTF’de 1,4-ditiyin türevi halkalar sentezlemek için kullanılan en iyi yöntem olduğu bilinmektedir.

1,8-diketonun halka kapanma reaksiyonu bu çalışmanın can alıcı adımıdır. LR veya P_4S_{10} ile halka kapama reaksiyonu sonucu altı üyeli “ditiyin”, beş halkalı “tiyofen” ve yan ürünler elde edildi. Exosiklik sülfür atomu civa asetat ve asetik asit kullanarak oksijen atomuyla yer değiştirir. 1,4-ditiyin ve tiyofen literatürde verilen yöntemle göre birleştirme reaksiyonu yapıldı.

Buna ek olarak, hidroksil grupları içeren BEDT-TTF türevleri ve 1,4-ditiyin halkaları metoksietoksimetil ile korunarak hazırlandı.

Bu donör moleküllerinin yapıları NMR (1H , ^{13}C), MASS ve Elementel Analiz ile karakterize edildi ve bunların oksidasyon potansiyelleri siklik voltametriyle ölçülerek ET ile karşılaştırıldı.



DESIGN AND SYNTHESIS OF ORGANIC SUPERCONDUCTORS WITH VARIOUS FUNCTIONAL GROUPS BY 1,8-DIKETONE RING FORMATION REACTION

SUMMARY

The goal of this project is designated to design and synthesis of technologically high important potential organic materials with superconductivity. The superconductor's most notable property is their ability to conduct electrical current with absolutely no loss of energy, and nearly a quarter of the natural elements are known to show superconductivity.

Importance of such materials can easily be noted after looking at their some application areas such as “nuclear magnetic resonance” (NMR) in chemistry, working with superconducting magnets, in medical “nuclear resonance imaging” (MRI) in medicine, “mag-lev” trains, “josephson junctions”, sensors and cables used in digital electronics.

The superconductivity is observed at rather low temperature levels. This is causing low practical usage due to cost wise and the scientific literature is concentrated over synthesis of materials showing superconductivity at high temperatures.

Recently, the most widely studied derivative of organic superconductors, ET, has the highest critical temperature, $T_c=12.8$ K, with κ -(BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂Br]. This is due to metallic behaviour of its radical cation salts with mono anions and electron acceptors such as TCNQ, which exhibit semiconducting, conducting and superconducting properties.

As to improve the conducting properties, efforts have been aimed at

- i) extension of the conjugation of the donor molecule to delocalise the positive charges formed during the charge transfer salts and to improve stability.
- ii) introduction of the hydrogen bonding groups to produce specific attractive interactions with anions in the derived radical cation salts.

The design and synthesis of BEDT-TTF type heterocyclic compounds having these two features given are designated as the goal of this thesis.

It is well established that both Lawesson's reagent and P₄S₁₀ are widely used reagents for either conversion of ketones to thiones or formation of thiophenes from 1,4-diketones. This method has allowed the BEDT-TTF system to be introduced conjugation on the peripheral ethylene bridges. To our best knowledge, this is the

best method available to synthesize substituted 1,4-dithiin rings fused to tetrathiafulvalene.

Cyclization of 1,8-diketones is the crucial step of this study. In both cases, with LR and P₄S₁₀, the cyclization reaction resulted in the formation of six membered 1,4-dithiin and five-membered thiophene rings along with the side products. The exocyclic sulfur atom was then replaced with an oxygen by treatment with mercuric acetate and acetic acid in chloroform to give the oxo compound. Couplings of the 1,4-dithiins and thiophenes were carried out employing well established procedure in literature.

Additionally, the BEDT-TTF derivatives containing hydroxyl groups and 1,4-dithiin rings were prepared by the methodology of methoxyethoxymethyl (MEM) protecting groups.

The donor molecules were characterized by NMR (¹H, ¹³C), MASS and Elemental Analysis and their oxidation potentials were measured by cyclic voltammetry and are compared with data for ET.



1. GİRİŞ

1.1. Süperiletkenlik

Süperiletkenlerin en önemli özelliği, enerji kaybı olmaksızın elektrik akımını iletebilme yeteneğinde olup doğal elementlerin yaklaşık dörtte birinin bu özelliği gösterdiği bilinmektedir.

Doğadaki bütün materyaller az yada çok elektrik akımına karşı direnç gösterir. Elektrik akımı elektron hareketi ile oluşur ve kullanılan materyalin çeşidine bağlı olarak belirli bir elektriksel akım üretmek için bir miktar enerjiye ihtiyaç duyulur. Enerji için başvuru elektronlar voltaj olarak adlandırılır ve birim içerisindeki akım amper ile ölçülür. Bir amperin akımı herbir saniyede geçen elektronların 10^{19} dan daha fazlasına karşılık gelir.

Akımın asıl miktarı kullandığımız materyalin doğasına bağlı olarak verdiğimiz voltajdır. Materyalin elektrik akımına karşı gösterdiği direnç materyalin direnci olarak adlandırılır. Örneğin materyale uygulanan 1 volt gerilim, 1 amperlik akım meydana getirir ve materyal 1 ohm'luk dirence sahip olur. Bakır yığını 1 ohm'un birkaç milyonda biri dirence sahipken diğer taraftan bir parça cam 1 ohm'un katrilyonu kadar direnç gösterir.

Genelde metaller akımı tutmak için voltaja ihtiyaç duyarlar çünkü bunlar ısı formunda enerjiyi yakalarlar. Metalin ısınmasıyla elektronlar hareketini kaybeder ve bu kaybolan enerjiye "Joule ısınması" denir.

Süperiletkenler, Joule ısınması etkisinden muaf oldukları için olağandışıdır. Bir süperiletkende akım elde etmek için enerji alışverişi olmaması gerekir.

Süperiletkenler mükemmel iletkenler olup aynı zamanda mükemmel diamanyetlerdir. Süperiletkenlerin diamanyetizmi 1933 yılında Walther Meissner tarafından keşfedilmiş olup "Meissner etki" olarak adlandırılmıştır. Meissner etki materyallerin nasıl süperiletken olmaya başladıklarını çözmede kullanılan en önemli ipuçlarından birisidir [1]. Bir metalde iletken elektronların akışı iki yolla engellenir:

Fonon olarak bilinen kafes atomlarının termal titreşimiyle ve safsızlıkla dağılmasıdır. İletken soğutulduğu zaman termal titreşim sıfıra kadar düşer. Fakat safsızlık kalır, bunun anlamı 0 K'de hala elektronların akışı için biraz direnç olduğudur.

Fakat bazı metaller ve alaşımlar farklı bir model davranışı gösterir. Elektriksel direnci düşürmek için belirli bir dereceye kadar düşürülen sıcaklığa “kritik veya geçiş sıcaklığı” denir (T_c).

Küçük miktarlarda safsızlık geçiş sıcaklığını etkilemez, fakat normal durumdan süperiletkenlik durumuna geçişin doğasını etkileyebilir. Süperiletken durumun Gibbs serbest enerjisi geçiş meydana geldiği için normal durumdan daha düşüktür. Fakat bu enerji oldukça geniş bir manyetik alan uygulanmasıyla dengelenerek materyalin normal duruma dönmesine sebep olur. Sıcaklık T_c 'nin altına düştüğü zaman süperiletkenlik tahrip olmaya başlar.

T_c değeri düşmüş iletken elektronlar süperelektron ve normal elektron olarak iki gruba ayrılır. Süperelektronlarda çarpışma olmadığı için dirence katkısı yoktur fakat normal elektronlar saçıldığı için dirence katkıları olur. 0 K'de iletken elektronların hepsi süperelektron gibi davranır fakat süperelektronların fraksiyonu düştüğü için iletken elektronların tamamı T_c 'de normal davranana kadar sıcaklık artar [1].

Genel olarak akım her iki elektron çeşidi tarafından taşınır. Metalde sürekli bir akım için elektrik alan olma zorunluluğu yoktur, aksi takdirde akım artmaya devam eder. Normal elektronlarda elektrik alan olmadığı için iletkenlik gelişiminde yer almaz ve sonuç olarak materyal sıfır dirence sahip olur. Eğer alternatif bir alan yaratılıp alternatif bir akım uygulanırsa farklı bir senaryo olur. Elektronların hızlandırılması ve yavaşlatılması için materyal içerisinde bir elektrik alan olması gerekir. Normal elektronlar hala saçılarak materyalin küçük bir dirence sahip olmasına neden olur. Bu yüzden alternatif bir alan bulunduğu zaman materyal A.C. direnci olarak bilinen direnci gösterir [1].

1.2. Süperiletkenliğin Tarihçesi

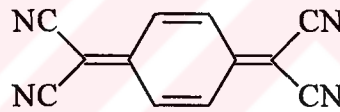
Süperiletkenlik olayı ilk defa 1911 yılında Hollandalı fizikçi Heike Kamerlingh Onnes tarafından keşfedildi. Bundan 3 yıl önce helyumu sıvılaştırmayı başarak safsızlığın metaller üzerine etkisini incelemeye başlamıştır. Platinyum üzerine

yapılan çalışmalar direncin, örneğin saflığına bağlı olduğunu göstermiştir. Onnes en saf metaller üzerindeki çalışmalarını tekrarlayıp sonuçta civayı buldu. Civada 4K civarında direnç keskin bir şekilde düşmektedir. Bu yeni durum Onnes tarafından “Süperiletkenlik durumu” olarak adlandırılmıştır [2].

1911 yılında McCoy metalik özelliğe sahip moleküler materyallerle ilgili öneriler sunmuştur. Bu denemelerle amonyum amalgam ile yüksek elektrod potansiyeli ve iyi tanımlanmış kristal yapılı bileşikler elde edilmiştir. Bu materyallar normal metallere benzer elektronik özellikler gösterir [3].

Amakatsu, π -konjuge perilen molekülünün brom tuzunu hazırlayarak, nötral perilen molekülü ile karşılaştırdığında, iletkenlikte artma olduğunu bulmuştur [4].

Bunu takip eden yıllarda oldukça iletken maddeler üretilmiştir. 1962 yılında Melby (Şekil 1.1) güçlü π -elektron akseptör molekülü olan TCNQ (1) sentezledi [5]. Akseptör olarak TCNQ (1) kullanan “charge-transfer” tuzları elektronik olarak iletken bulunmuştur. 1968’e kadar bu özellikler gösteren moleküler materyal görülmemiştir. Krogmann’s iletkenlik özelliğe sahip bir materyal olan fakat stokiometrik olmayan platinyum kompleksleriyle çalışmıştır [6].

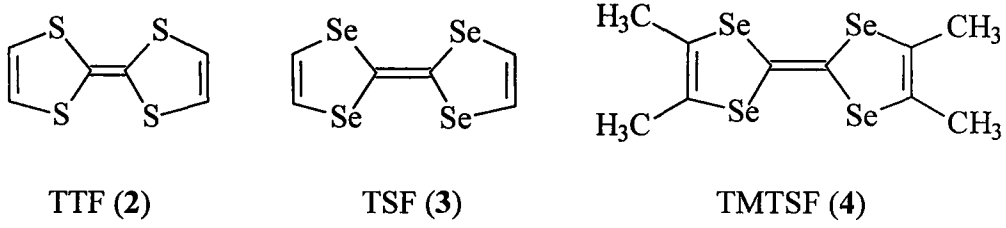


TCNQ (1)

Şekil 1.1. TCNQ Molekülünün yapısı

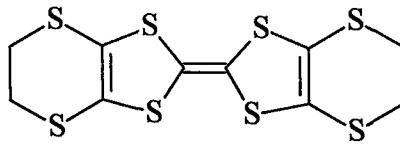
1970 yılında, Wudl bir elektron donör molekülü olan Şekil 1.2’de gösterilen TTF’i (2) sentezledi [7]. TTF’in (2) tek kristal ile yapılan X-Ray difraksiyon analizi molekülün iyi düzenlenmiş yığınlar olduğunu ve moleküllerin yüz yüze olduğunu göstermiştir. Diğer materyal kristal yapısı benzer özelliklere sahip TCNQ (1) molekülüdür. X-Ray analizi TTF (2) ve TCNQ (1) moleküllerinin bitişik durumda bulunduğunu ve yığınlar üzerinde kısmi bir yük olduğu göstermiştir. Kolonlar nötral ve yüklü moleküllerden oluşmuştur [2]. TTF-TCNQ sentetik olarak üretilmiş ilk organik metaller olmuştur. Kullanılan donör ve/veya akseptör molekülünün kimyasal olarak değişmesiyle TTF-TCNQ tuzlarında önemli gelişmeler olmuştur. Bu arada sisteme çeşitli sayıda modifikasyonlar yapılmıştır. Örneğin TTF (2) grubunda

sülfür atomu yerine selenyum atomu kullanılmıştır [8]. 1976 yılında, Şekil 1.2.'de gösterilen TSF'in (3) ilk defa tetrametillemiş türevi sentezlenmiştir. Şekil 1.2.'de gösterilen TMTSF (4) TSF'ne (3) benzer donör özellikler gösterir [9].



Şekil 1.2. TTF, TSF ve TMTSF Molekülleri

1978 yılında Mizuno TTF molekülünün bazı genişletilmiş türevlerini sentezledi [10]. Bu molekülden birisi Şekil 1.3.'de gösterilen bis(etilendithio)tetrathiafulvalene, BEDT-TTF (5) veya kısa adıyla "ET" 'dir. ET molekülü sekiz tane sülfür atomu içerir ve polarize olabilir bir molekül olup TCNQ ile "charge-transfer" tuzu yapabilir. Parkin ve arkadaşları ET molekülünden süperiletken yapan ilk grup olmuştur [11]. $(ET)_4(ReO_4)_2$ elektrokristallenmiş bir tuzdur, 2K'in altında basınç uygulanmasıyla süperiletkenlik durumu için bir geçişe uğradığı görülmüştür. Keşiften bu yana ET'nin katyon ve "charge-transfer" tuzları üretildi. ET'nin radikal katyon tuzu, $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ 12.8 K (300 kbar basınçta) organik süperiletkenler için kaydedilen en yüksek kritik sıcaklığa sahiptir. Hem ET hem de TMTSF'nin simetrik π -moleküler elektron donör molekülleri olduğu söylenebilir.



BEDT-TTF (5)

Şekil 1.3. BEDT-TTF veya ET Molekülü

1980'li yıllarda Bechgaard grubu TMTSF'in (4) radikal katyon tuzlarını elektrokimyasal oksidasyonla hazırladılar [12]. Okside olmuş TMTSF (4) molekülü elektrolit solüsyonunda anyonları içeren tuz formundadır. Bu tuz elektrokimyasal hücrenin anodu üzerinde siyah kristal formunda gelişir. Bu teknik elektrokristalizasyon olarak bilinir.

(TMTSF)₂X X=PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, NO₃⁻ tuzları şeklinde olup tuzun herbiri oldukça iletkenidir, PF₆⁻ ve NO₃⁻ 10⁵ Scm⁻¹'den yüksek iletkenliğe sahiptir ve yapıları X-Ray analiziyle belirlenir. Genel olarak 20K'in altında metal-yalıtkan geçişleriyle sadece dört tuz üretilmiştir. Fakat (TMTSF)₂PF₆'nın 0.9 K'de 12 kbar basınç altında süperiletken olmaya başladığı belirtilmiştir. 1983 yılında IBM'de araştırmacı olarak çalışan San Jose T_C=1.4 K, 4 kbar basınçta (BEDT-TTF)₂ReO₄ tuzunu keşfetti. Bu tuzlar iki boyutludur. Bunu takip eden yılda aynı donör moleküle dayalı BEDT-TTF'in (5) iki tuzu bulunmuştur. Bunlar (BEDT-TTF)₂I₃ (T_C=1.4 'den 1.5 K) ve (BEDT-TTF)₂IBr₂ (T_C=2.8 K) ambient basıçta süperiletken olmuştur. Yeni sınıf tuzların keşfedildiğinden beri ambinet basıçta (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ tuzunun en yüksek kaydedilen geçiş sıcaklığı κ-fazında 10.4-11K'dir [13]. T_C artırmak için çalışmalar devam etmektedir.

Yeni süperiletken materyallerle birlikte başlıca metaller, alaşımlar ve süperiletken fazların yeni özellikleri keşfedildi. Fakat 1986'ya kadar en yüksek geçiş sıcaklığı 23K olarak, niobium alaşımında kaydedildi. 1986 yılında Karl Alex Müller baryum, lantanyum, bakır ve oksijenin 30K'de geçiş sıcaklığını keşfetti. Muller bu keşfini duyururken çok dikkatli davrandı bulduklarından emin olana kadar denemelerini tekrarladı. Yaptığı çalışmaları şirket arkadaşlarına bile söylemedi ta ki "Ba-La-Cu-O sisteminde mümkün olan Yüksek T_C Süperiletkeni" başlıklı yayın "Zeitschrift fur Physik" adlı dergide yayınlanana kadar. Bu keşfi takip eden yıl Müller ve arkadaşı Bednorz fizikte Nobel Ödülünü aldı. Bu yayın yüksek sıcaklık süperiletkenleri için yeni umut olmuştur.

Organik donör molekülünün süperiletken tuzlarının hazırlanması şimdiye kadar keşfedilen en önemli konulardan birisidir. Süperiletken materyallerin teknolojiye tercih edilmesi büyük avantaj sağlar çoğunlukla "driving force" ihtiyaç olmadan bir süperiletken ortamda devam eden bir akım kurulabilir.

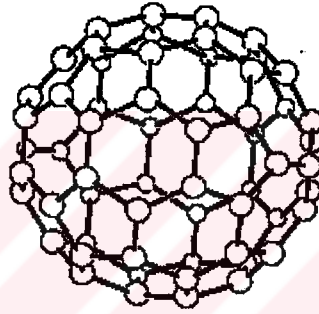
Süperiletkenlik olayı üç tane fiziksel özellik ile karakterize edilir.

1. Örneğin elektriksel direnci sıfıra düşer veya tersi olur.
2. Manyetik alan örnek tarafından kovulur (Meissner etki).
3. Sıcaklığın düşmesi ile ikinci düzenli geçişin görüldüğü T_C'de süperiletkenliğin başlaması üzerine örneğin spesifik sıcaklığında artma görülür.

Organik materyallerin yoğunluğunun ($\approx 1.5\text{-}2.0 \text{ g/cm}^3$) bakır metali ($\approx 9\text{g/cm}^3$) ve seramik süperiletkeni (yoğunluk $\approx 7\text{g/cm}^3$) ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. Bakır yüksek ambient sıcaklıkta elektriksel iletkenidir ($\approx 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Fakat en düşük sıcaklıkta (milli Kelvin) bile süperiletken olmayı başaramaz.

Bu materyallerin önemini anlamak açısından bazı uygulama alanları şöyle sıralanabilir: Süperiletkenlerle çalışan manyetler (kimyada “NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), tıpta “MRI” (Manyetik Rezonans Imaging), “mag-lev” trenler, dijital elektronikte “Josephson Junction”lar, sensörler, kablolar vs.

Allotropik karbon molekülüne dayalı buckminsterfullerene C_{60} (6) yeni tip süperiletkenleri oluşturmaktadır.



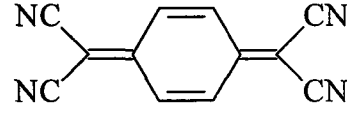
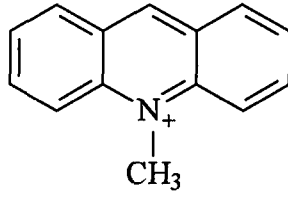
FULLERENE= C_{60}

Şekil.1.4. Fullerene C_{60} Molekülü

C_{60} molekülü, oldukça konjuge π -elektron sisteminden dolayı güçlü bir elektron akseptörüdür. Bunun keşfinden altı yıl sonra alkali metal tuzlarında ilk süperiletken keşfedildi. T_c değeri 18K, ET'ye dayalı tuzlarda gördüklerimizden daha yüksektir. Bir fullerene tuzu olan $\text{RbTl}_2\text{C}_{60}$ için en yüksek T_c 45K'dir. Diğer ilginç gerçek fullerene süperiletkenlerinin kübik yapıya sahip olmalarıdır. Bunlar üç boyutlu süperiletkenlerdir [14].

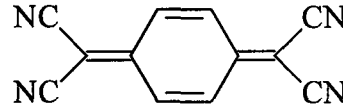
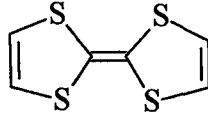
1.3. Organik Molekülden Süperiletkenlere

TCNQ tuzlarının keşfiyle Şekil 1.5.'de gösterilen NMP-TCNQ (7) gibi tuzlar ilk tahminlerin doğru olduğunu kanıtlamıştır [15] ve özellikle 1973 yılında keşfedilen Şekil 1.6'da gösterilen TTF-TCNQ [16] bugün ilk organik metal olarak gözönüne alınmaktadır.



NMP-TCNQ (7) $\sigma=150 \text{ Scm}^{-1}$

Şekil 1.5. NMP-TCNQ Tuzu



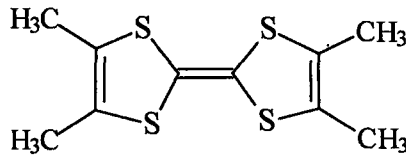
TTF-TCNQ (8) $\sigma=500 \text{ Scm}^{-1}$

Şekil 1.6. TTF-TCNQ Tuzu

1980 yılında Jerome ve arkadaşlarının keşfiyle tahminler kısmi olarak onaylanmış oldu [17]. İlk organik süperiletken düşük sıcaklıklarda Bechgaard tuzları olarak adlandırılan TMTSF (4) tuzlarından oluşmaktadır [18]. Daha sonra diğer süperiletkenlerin farklı kimyasal aileleri bulunmuştur.

1.3.1. 1D-Organik Süperiletkenler (T_c =yaklaşık 1K)

1980'lerde elde edilen ilk organik süperiletkenlerin analiziyle TTF'in tetrametil türevi olan Şekil 1.7'de gösterilen TMTTF (8) elde edilmiştir [19].



TMTTF (9)

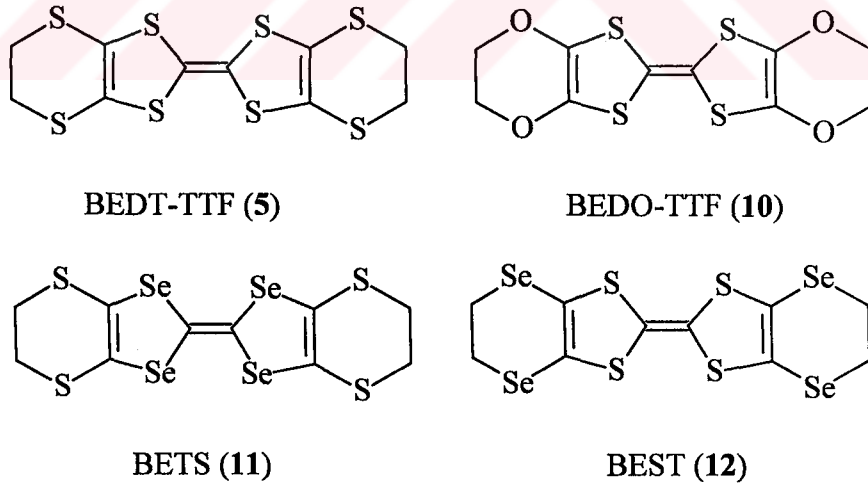
Şekil 1.7. TMTTF Molekülü

Selenyum türevleri TMTSF Bechgaard tuzlarında olduğu gibi yaklaşık 1K civarında süperiletkenlik gösterir, $\text{TMTSF}_2\text{ClO}_4$ ($T_c=1.3 \text{ K}$) de olduğu gibi [20]. TMTSF (4) ve TMTTF'in (9) donör yığınının oluşturduğu kristal yapılarının benzerlik gösterdiği bulunmuştur. Molekül içi zayıf girişimler "quasi-tek-boyut" tuzlarının (1D)

oluşmasına neden olur [21]. Molekül içi ve molekül dışı “chalcogen-chalcogen” girişimleri TMTSF_2X çeşidi süperiletkenlerde oldukça zayıf bulunmuştur. Aynı zamanda daha iyi süperiletkenlik için bu tuzların boyutluluklarını arttırmak gerekmektedir. Bu yollardan birisi basınç uygulanmasıyla TMTTF_2Br ile başarılmıştır. 0.8 K altında 26 kbar’da süperiletkenlik elde edilmiştir. [22].

1.3.2. 2D-Organik Süperiletkenler ($T_c=1$ ’den 12.5 K’e)

TTF’in sülfür türevlerine dayalı BEDT-TTF (5) sentezlendikten sonra polychalkonlanmış moleküllerden elde edilen tuzlarda zincir içi moleküllerin girişiminin artmasına yardımcı olmak için Şekil.1.8’de gösterilen oksijenlenmiş çeşitleri ve selenyum türevleri hazırlanmıştır [2]. Selenyum bileşiklerinin sentezi pahalı ve tehlikeli olduğu için sülfür türevleriyle çalışılmaya devam edilmiştir. BEDT-TTF $_2\text{BrO}_4$ ’de görüldüğü gibi, kısa iç ve dış yığın sülfür-sülfür bağlantısı vasıtasıyla “quasi-2D” karakteri göstermektedir [23]. Bu sonuç BEDT-TTF (5) dayalı diğer bidimensional tuzların araştırılmasını sağlayarak 2D süperiletken tuzlarının büyük bir kısmının oluşmasına neden olmuştur. TTF türü BEDT-TTF $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2\text{Cl}]$ organik süperiletken tuzlarında 12.5 K şimdiye kadar bulunan en iyi T_c değeridir [24].



Şekil 1.8. BEDT-TTF Türevi Moleküller

Organik donör ve anyonların doğasına bağlı olarak süperiletkenlere çeşitli yapısal düzenlemeler getirilir. Bu sonuçlar güçlü bidimensional girişimlerin tuzlarda daha yüksek T_c ’de bir süperiletkenlik durumunun ortaya çıkmasını sağladığını göstermiştir.

1.3.3 3D-Organik Süperiletken ($T_c=18K$ 'den $45K$ 'e)

Tuzların boyutluluğunun artmasıyla artan T_c değeri, 1990'lı yıllarda yeni bir süperiletken ailesinin keşfiyle tamamlandı. Süperiletken alkaline dayalı küre şekilde donör molekülü olan C_{60} (6) (fullerene) şimdiye kadar bilinen “quasi-2D” ve “quasi-1D”den daha yüksek T_c değerine sahiptir. Oluşturduğu kristal ve elektronik yapısından dolayı “quasi-3D” olarak adlandırılır [25].

T_c değerini arttırmak için organik süperiletkenlerin boyutluluğunun artırılması gerekmektedir.

Bu molekülleri elde etmek için 3 yönde çalışmalara devam edilmektedir.

A. İstenilen “chalcogen-chalcogen” girişimlerini sağlayarak poliçalkonlanmış TTF üretmek. Bu yönde iki molekül türü ortaya çıkmaktadır.

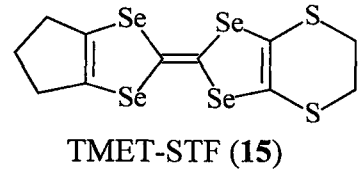
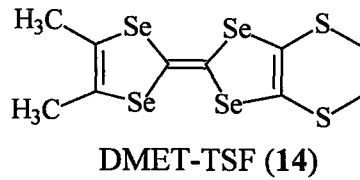
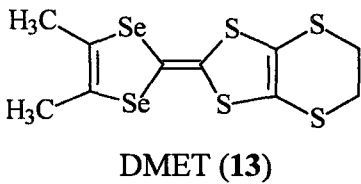
1. “Hibrit TTF ailesi”, yarısı TMTSF (4) ve diğer yarısı BEDT-TTF'den (5) oluşan simetrik merkezi olmayan DMET (13) molekülleri oluşturmak [24].
2. “Genişletilmiş π Konjugasyon TTF”, iki yarım TTF (2) veya iki TTF'in bir konjuge uç grup ile bağlanması. Bu konjuge uç grup tuzlardaki Coulombic etkileşimi düşürerek genişletilmiş konjuge sistemlerin oluşmasına neden olur [26].

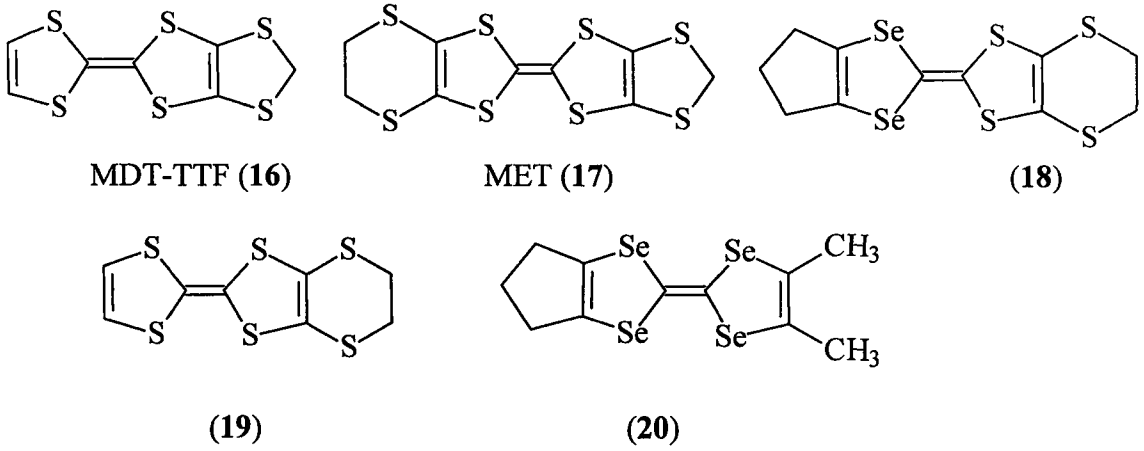
B. Fonksiyonlandırılmış TTF oluşumunda tuzların boyutluluğunu arttırmak için hidrojen bağları yapmasını sağlamak [26].

C. Dimerik TTF ve Oligomerik TTF'de moleküllerin bir veya daha fazla zincir yardımıyla TTF birimlerine bağlantısını sağlamak [27].

1.3.4 Poliçalkonlanmış TTF

BEDT-TTF (5) ve TMTSF (4) 1D ve 2D süperiletkenlerine bağlı olup, simetrik merkezi olmayan TTF türevleridir.





Şekil 1.9. Polychalcogenated TTF Türevleri

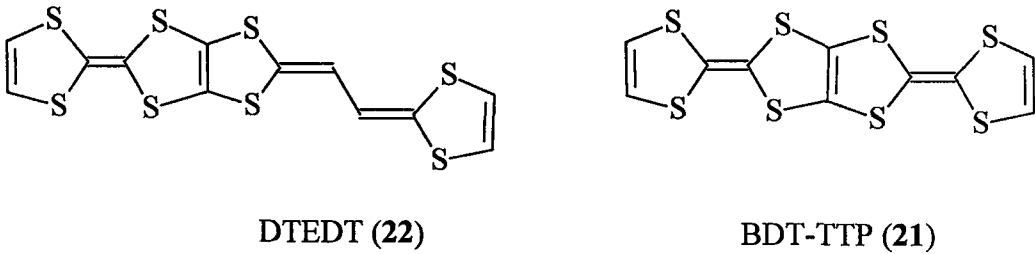
Şekil 1.9’da gösterilen DMET (13), MDT-TTF [28] ve TMET-STF (15) [29] yeni süperiletken tuzların oluşmasını sağlar. “quasi-2D” $\text{DMET}_2\text{AuBr}_2$ tuzunda 1.9K’de Tc değeri gözlenmiştir.

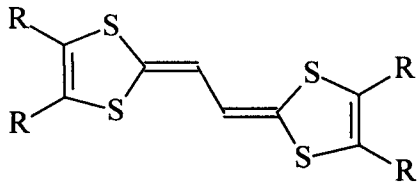
Simetrik olmayan substitüe moleküllerin sentezine TMET-STF (15) örnek olarak verilebilir. Kato ve arkadaşları 1997 yılında TMET-STF’den (15) $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$ süperiletkenini elde etmişlerdir ($T_c = 4.1 \text{ K}$) [29].

1.3.5. “Genişletilmiş π -Konjugasyon TTF’in ailesi”

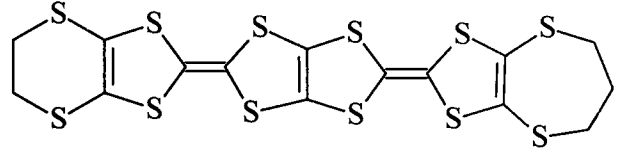
Konjuge π sistemlerde iki yarım TTF veya iki TTF ile bağlantılı genişletilmiş π -konjugasyonu içeren moleküller sentezlenmiştir.

Bu tip donörler henüz yeni bir süperiletkenlik sağlamasa da şimdiye kadar pekçok tuzu izole edilmiştir. Şekil 1.9’da gösterilen TTF türevi olan BDT-TTP (21) ve DTEDT (22) sıvı helyum sıcaklığına indirildiğinde 2D metalik tuzlarını oluşturur [30].

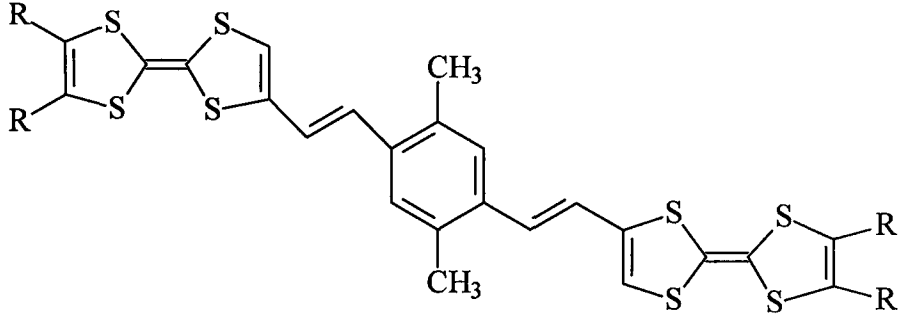




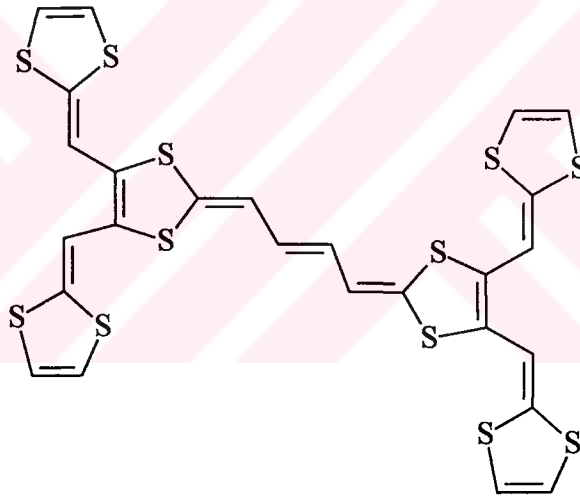
(23)



(24)



(25)



(26)

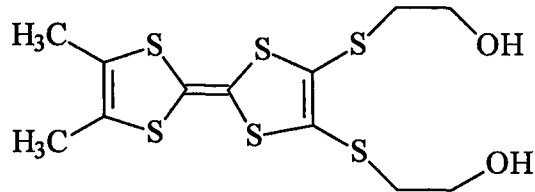
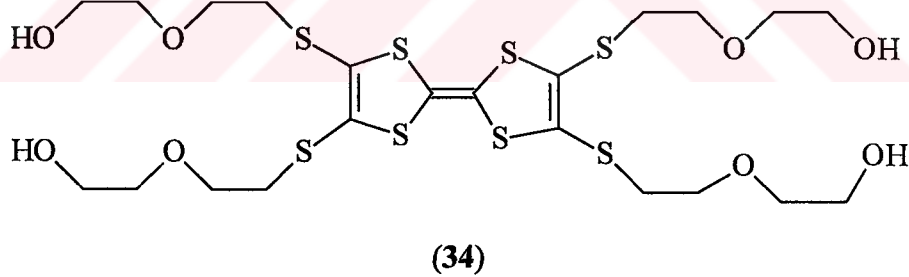
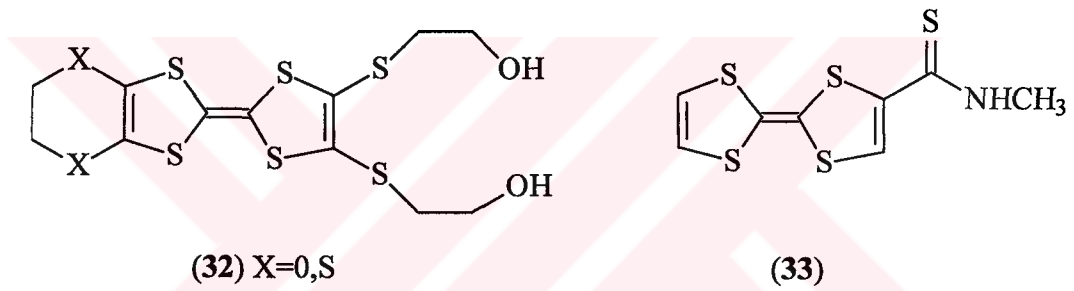
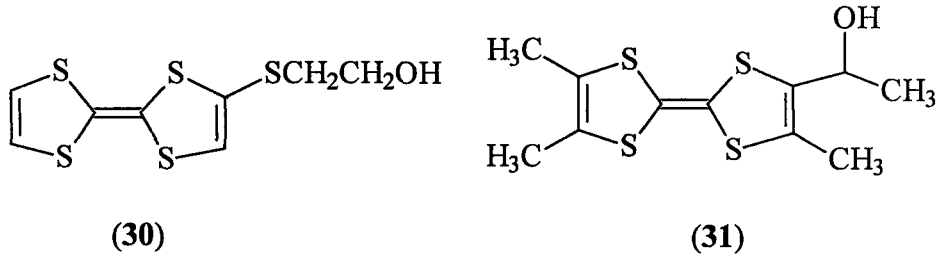
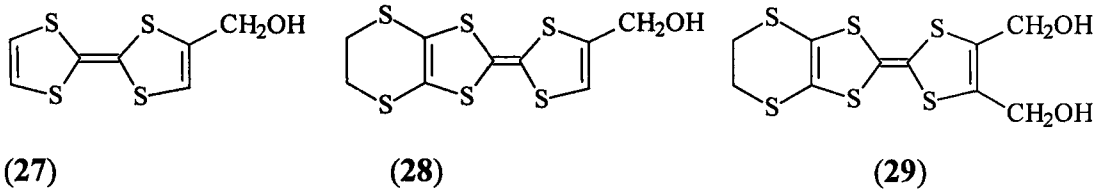
Şekil.1.10. Genişletilmiş π -Konjugasyonu içeren TTF Türevleri

1.3.6. Fonksiyonlandırılmış TTF

Şekil 1.11’de gösterilen fonksiyonlandırılmış moleküllerin büyük çoğunluğu hidroksi, amino, amido, thioamido gibi substitüentler içerir. Bunlar molekül içi hidrojen bağları oluşturarak tuzların boyutluluğunu artırır.

Bu moleküller süperiletken tuzlarına dönüştürülmemesine rağmen, TTF çalışmalarında molekül içi hidrojen bağı oluşturulması amaçlanmıştır. Su molekülü içeren bazı BEDT-TTF (5) tuzlarında güçlü hidrojen bağları oluşturarak süperiletken

tuzları elde edilmiştir. Mori ve Inokuchi (BEDT-TTF)₃Cl₂.2H₂O [31], Day ve arkadaşları (BEDT-TTF)₄H₂O.Fe (C₂O₄)₃.C₆H₅CN tuzlarının Tc=2K’de süperiletken olduklarını bulmuştur [32].

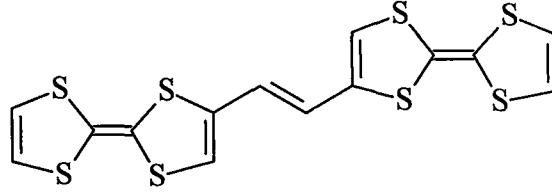


Şekil 1.11. Fonksiyonlandırılmış TTF Türevleri

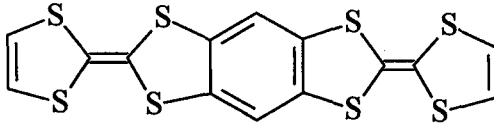
1.3.7. Dimerik ve Oligomerik TTF

Şekil 1.12’de gösterilen dimerik ve oligomerik TTF molekülleri, iki veya daha fazla TTF birimlerinden oluşarak bir veya daha fazla uç gruplarla bağlantılıdır [33]. Ne

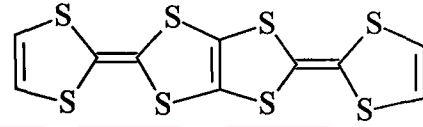
yazık ki şimdiye kadar bu bileşik serisinde süperiletken sentezlenmedi. Fakat tetrathiapentalen (TTP) birimleri içeren kondense olmuş bazı TTF'de olumlu sonuçlar alınmıştır. BDT-TTP ve BEDDH-TTP bağlı bi-dimensional tuzlar 300 K'den 0.6 K'a kadar düşük sıcaklıkta metalik bulunmuştur. İlk örnek Misaki tarafından gerçekleştirilmiştir [34].



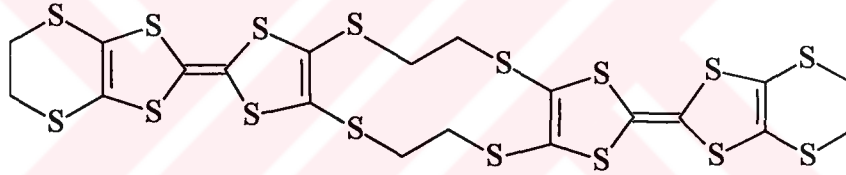
(36)



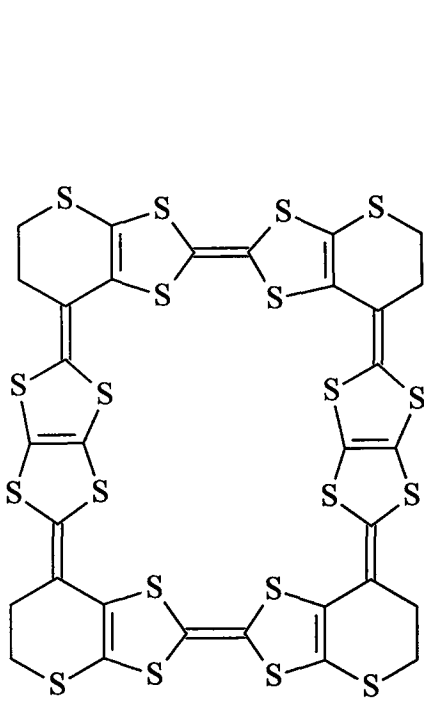
(37)



(38)

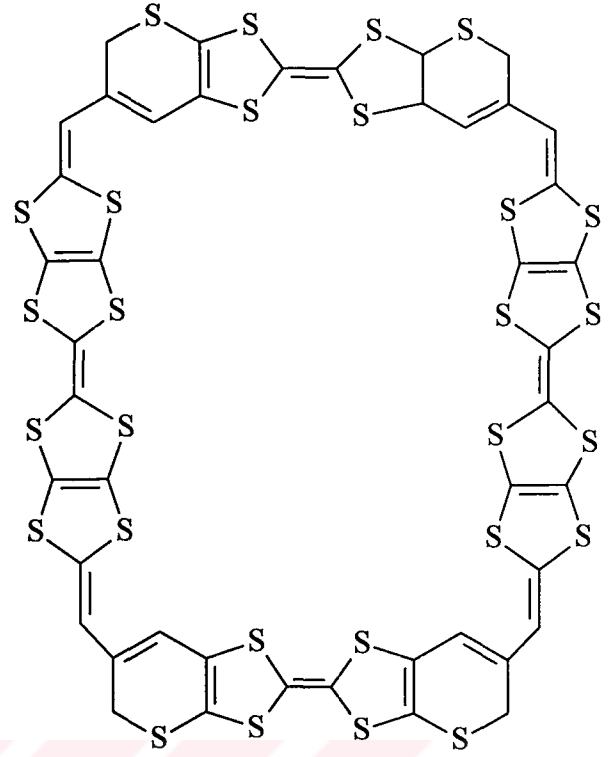


(39)



BEDT-TTF + BET-TTF

(40)



BEDT-TTF + TTP

(41)

Şekil. 1.12. Dimerik ve Oligomerik TTF Türevleri

1.4. Moleküler Elektronik

Molekül içi “charge-transfer”in nasıl olduğunu anlamak için elektronik iletken bir materyalin kuantum teorisinin bilinmesi gerekir. Elektriksel yük katı boyunca hareket eder. Bu elektronlar organik katılarda genellikle yoktur; çünkü bu elektronlar kuvvetli bağlayıcı güçler içermektedir. Bu bağlayıcı güçler atomları birarada tutmaktadır. Bu yüzden, organik katıların büyük çoğunluğu elektriksel yalıtkan olmaktadır. Organik metal iki veya daha fazla nötral molekülün kombinasyonu ile oluşur. Bunlardan birisi elektron donor (düşük iyonizasyon potansiyeline sahip ve kolaylıkla okside olur) ve bir diğeri elektron akseptörüdür (yüksek elektron ilgisine sahip ve kolaylıkla indirgenebilir). Bir elektron, donor molekülünden akseptör molekülüne hareket eder. Organik katyonlar serbest elektrona sahiptir. Sonuç olarak bir akseptör molekülü bir anyon radikali oluşturmak için elektron alacaktır. Metallerde olduğu gibi elektronik ve yapısal kriterlerden dolayı katı içerisinde bu elektronlar iletken elektronlar olmaya başlar. Aslında “charge-transfer” prosesi

oluşan moleküllerin elektron ilgisine ve iyonizasyon potansiyeli arasındaki hassas dengeye bağlıdır.

Moleküler iletken ailesinin dört üyesi bileşen moleküllerin kimyasal yapısına bağlı olarak dört gruba ayrılmıştır. Bunlar

1. TCNQ ve TTF sistemleri
2. Metal dithiolat kompleksleri
3. Metalomakrosiklik
4. Fullerene

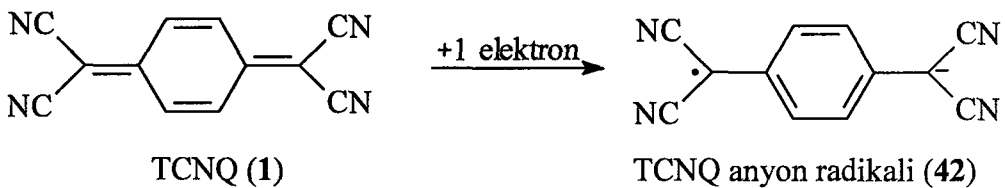
Valens band ve iletken band arasındaki boşluk olduğu zaman materyal yalıtkan olur. Band boşluğu azaldığı zaman band boşluğu boyunca elektronlar termal uyarılarak materyal yarıiletken olur. Metalik davranış kısmi dolmuş band gerektirir. Bu band içerisinde daha yüksek enerji düzeylerine pekçok elektronun kolaylıkla hareket etmesi mümkün olabilir.

Donor molekülü TTF ve akseptör molekülü TCNQ'den oluşan kompleksin üzerindeki yük non-integral olur. (Herbir TCNQ yığnında 100 molekülden 59 elektron delokalize olmuştur) Bu yüzden donor akseptör oranı 1/1 olmasına rağmen karışık bir valens durumu elde edilir. Akseptörün elektron ilgisi ve donörün iyonizasyon potansiyeli arasında hassas bir denge olması gerekir.

Karışık valens sisteminin elde etmenin yaygın yolu komplekste donör-akseptör oranının 1:1'den farklı olup "charge-transfer" tuzu oluşturmastır. İletken ve süperiletken tuzlar TMTSF (4) ve BEDT-TTF (5) donörleriyle oluşur, genel formülü $(\text{Donor})^+_2(\text{Anyon})^-_2$ şeklindedir. X-Ray kristal yapısı "charge-transfer" kompleksinin özelliklerinin açıklanmasında önemli bir rol oynamaktadır [35-38].

1.4.1 TCNQ ve TTF Sistemleri

Bu materyallerin anahtar bileşeni, güçlü π -elektron akseptörü olan TCNQ (1) [39], sezyum, morfolinyum, quinolyum gibi bazı monovalent katyonlarla $(\text{Katyon}^{+1})(\text{TCNQ}_2)^-$ formülündeki tuzları oluşturur.



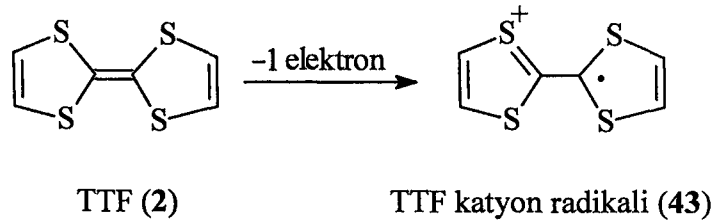
Şekil. 1.13. TCNQ Anyon radikali oluşumu

TCNQ tuzlarının büyük oranda yarıiletkenlik özelliği gösterdiği bulunmuştur. (termal olarak aktive edilmiş elektriksel iletken , 50-200 meV aktivasyon enerjisi)

Bu tuzlarının bazılarının X-Ray analizleri TCNQ molekülünün radikal anyonları formunda moleküler yığınlardan ayrıldığını göstermiştir. Herbir TCNQ birimi π elektronik sistemleriyle moleküler planın altında ve üstünde girişim yapmayı başaramaz. Fakat TCNQ yığınları boyunca etkili elektronik delokalizasyonla sağlanır. TCNQ tuzlarının iletkenlikleri anizotropik olmaktadır. Tipik olarak yatay düzlem boyunca yığınlar düşey yöne göre 500-1000 kez daha büyük olmaktadır, dikey düzlemde elektronik girişim daha az olmaktadır. Bu tuzların “single” kristalleri için oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri $\sigma_H=2.0 \text{ Scm}^{-1}$ ’dir [40].

TTF-TCNQ’nun “single” kristalinin oda sıcaklığındaki iletkenliği yaklaşık 500 Scm^{-1} ve sıcaklık 298 ve 54 K arasındadır (sıcaklığın düşmesi ile elektriksel direnç azalır). Oda sıcaklığında yaklaşık 15 kat daha fazla iletkenliğin artmasına neden olur. 54K altında yapısal geçişler (Peirls geçişi) olur ve materyal metalik özelliklerine bağlı olarak enerji bandındaki boşluktan dolayı yarıiletken olmaya başlar. TTF-TCNQ (8) molekülleri kompleks içinde bağımsız moleküler yığınlar oluşturur. TCNQ gibi kation tuzlarından oluşan materyal tek boyutlu iletkenler olmaktadır. TTF-TCNQ birimlerinin kimyasal modifikasyonu sonucu elektron çekici veya elektron verici substientlerin bağlanmasıyla veya halka kapanmasıyla değişik “charge-transfer” kompleksleri elde edilir.

Kasyon-TCNQ tuzları ve TTF-TCNQ “charge-transfer” kompleksleri arasındaki en önemli fark; kasyon-TCNQ tek yığınli iletken (TCNQ yığınlarında ortaklanmamış elektronların bulunması) TTF-TCNQ iki yığınli iletken olmasıdır. Hem Şekil 1.14’de gösterilen TTF kasyon radikali hem de Şekil 1.13’de gösterilen TCNQ anyon radikal türleri 6π elektron aromatikliği ile kararlı hale getirilir.

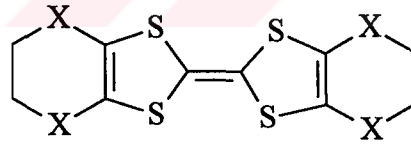


Şekli. 1.14. TTF Kasyon radikalinin oluşumu

İlk organik süperiletkenlerden olan $(\text{TMTSF})^+_2\text{PF}_6^-$ geçiş sıcaklığı T_C 0.9 K 9kbar basınç altında Meissner etki gösterdiği bulunmuştur. İnorganik anyonlar ile bu donörlerin süperiletken tuzlarının T_C değeri 4K'nin altındadır. Perklorat tuzlarının hepsi hariç tutulup, yaklaşık 10 kbar hidrostatik basınç uygulanırsa süperiletkenlik başlar.

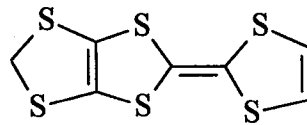
BEDT-TTF'e karşı anyon olarak $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ kullanıldığı zaman geçiş sıcaklığı 12K'dir. TMTSF ve BEDT-TTF tuzları güçlü yığın içi ağlarla iki boyutlu materyaller olmaktadır. Bütün $(\text{TMTSF})_2^+\text{X}^-$ tuzları oda sıcaklığında aynı kristal yapıya sahiptir. TMTSF tuzları donör yığınlarını oluştururken $(\text{BEDT-TTF})_2^+\text{X}^-$ tuzlarının yapısını alır. X-Ray analizi, merkezi fulvalene biriminde BEDT-TTF'in peripheral etilen köprülerinin planar olması gerekirken planariteden oldukça sapmış olduğunu göstermiştir. Bu sterik sınırlama yüzüze yığınların girişimlerini azaltır ve sonuçta yana doğru olan girişimler üstün gelmeye başlar. Bu kristal paketleme şekilleri ortogonal dimerlerle "kappa-faz" yapısı adını alır.

"Charge-transfer" iletkenlerinin metalik durumunda anizotropi görülmesine rağmen süperiletken durumunda elektriksel direnç sıfır olmaktadır. Şekil 1.15'de gösterilen diğer organik π -elektron donörlerinin süperiletken tuzları BEDO-TTF (44) ve MDT-TTF (45)dir [40] yalnız akseptör formunda süperiletkenler metal(dmit)₂ (46) anyonları ve buckminsterfullerene C_{60} 'dır.



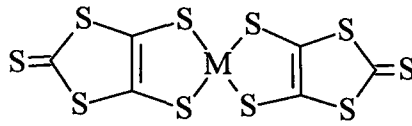
X=S (BEDT-TTF)
X=O (BEDO - TTF)

(44)



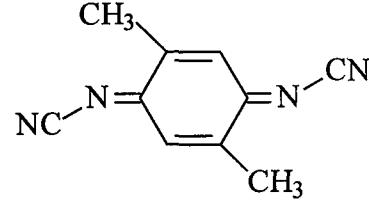
MDT-TTF

(45)



M(dmit)₂

(46)



DM-DCNQI

(47)

Şekil. 1.15. π -elektron donörleri

DM-DCNQI (47) akseptör molekülü TCNQ'nun kapalı analogudur ve iletken olarak bilinen bileşenler içerisinde yer almasına (bakır tuzu, Cu(II) 3.5K'de $\delta=5 \times 10^5 \text{Scm}^{-1}$ iletkenlik değerine sahip) rağmen süperiletken tuzları formunda hiç çalışılmamıştır [41]. Cu(II)'nin X-Ray kristal yapısı, her bir metal atomunun tetrahedral olarak güçlü Cu-N girişimleri ile dört organik ligand ile koordine olduğunu göstermiştir ve akseptör 3.2'lik planda tek boyutlu kolonlar oluşturur [42]. Metal katyonlar arasındaki mesafe (3.8-3.9 Å) elektron transportu için oldukça geniştir ve bir metal, iyon zinciri boyunca meydana gelir. İletkenlik bu yüzden akseptör molekülleriyle oluşturulmuş kısmi dolu band niteliğindedir. Karışık valens durumunda olan bakır atomları $\text{Cu}^{1.3+}$ olarak isimlendirilir. DM-DCNQI (47) ligandlarının π -elektron iletken bandları ile bakır üzerindeki 3d orbitallerinin karışımından meydana gelir.

TTF-TCNQ gibi "charge-transfer" komplekslerinin single kristallerini oluşturmak için iki nötrale bileşen ısıtılarak uygun solventte çözülür, kurutulur ve saflaştırılır. Benzer olarak organik katyon-TCNQ tuzları elde etmek için iyot katyonunun solüsyonu ve TCNQ (veya Li^+TCNQ) ile hazırlanır. Organik süperiletkenler için elektrokristalizasyon tekniği kullanılır. Sabit bir akımda elektron donörü elektrokimyasal olarak okside edilir. Anyon yükleri dengeli bir solüsyonda H-şeklindeki hücre kullanılır [43]. Organik donörün solüsyonu ve anyonun tetraalkilamonyum tuzu (genellikle tetrabutilamonyum tuzu, kararlılık için) anot kısmına yerleştirilir ve katot kısmında sadece anyon tuzu içeren bir solüsyon yer alır. Tipik solventler kuru THF veya 1,2,2-trikloroetan. Elektrotlara sürekli akım (1-5 μA) veya sürekli voltaj uygulanır. Tuzun kristalleri yaklaşık bir haftalık bir periyotta anoda doğru göçer. Bu prosedür bazı materyaller için karmaşık olmaktadır. Farklı kristal yapılarına sahip tuz karışımları aynı kristalizasyon deneylerinde elde edilebilir.

1.4.2. Metal-ditiyolat Sistemleri

Organik metaller alanında içerdiği moleküler birimler bakımından 1,2-ditiolen ligandları süperiletken sistemlerde kabul edilmektedir. Metal(dmit)₂ sisteminin 3 tane kayda değer özelliği vardır.

1. 10 tane periferel sülfür atomu içerir ve sülfür atomları iç ve dış girişimler yapar.
2. Hemen hemen planardır
3. Metal atomunun redoks özelliklerine göre düzenlenmiştir. (M=Ni, Pd, Pt,vs.)

Ni(dmit)₂ en fazla kullanılandır. Ni(dmit)₂tuzu karşı iyon yapısına bağlı olarak 3 sınıfa ayrılır.

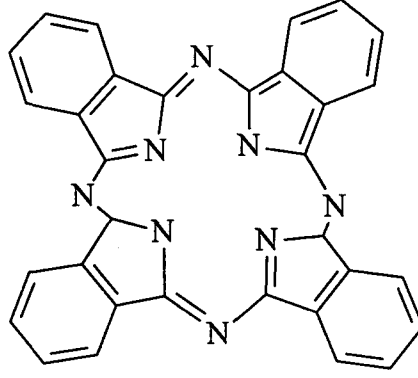
1. “open-shell” organik katyonlar TTF⁺
2. “close-shell” organik katyonlar Me₄N⁺
3. inorganik katyonlar Na⁺

“open-shell” organik katyonların çeşitli tuzları hazırlanabilir. Fakat TTF tuzu sadece organik metal gibi davranır ve düşük sıcaklıkta (1.5 K) metalik özelliğini korur. Bu tuzların X-Ray kristal yapıları [Ni(dmit)₂] akseptör molekülü ve TTF donör yığınlarını gösterir. Büyük miktardaki moleküllü S-S girişimleri VanderWaals yarıçapından daha kısadır. 7 kbar basınç altında Tc=1.6 K’de süperiletkenlik gösterir. Bu tranzisyon metal kompleksi içeren ilk organik süperiletken olmuştur. Anyon yığınları kadar kısmi olarak okside olmuş TTF yığınlarında tuzların iletkenlik prosesinde önemli bir rol oynamaktadır. Ni(dmit)₂ anyonlarının tuzları “close-shell” organik katyonları ile oldukça ilginç materyaller oluşturur. Karışık valensli Nme₄[Ni(dmit)₂]tuzu (Tc=5 ve 7 kbar) süperiletkendir. Tetrametilamonyum tuzunun X-Ray kristal yapısı katyonları içeren kanallarla ayrılmış Ni(dmit)₂ planar anyon yığınlarını göstermektedir [44].

1.4.3 Metalmakrosiklik

1970’in ortalarından beri iletken moleküler katılarda ilginç gelişmeler olmuştur.

Metalmakromolekülde metal katyon radikali kısmi oksidasyon durumundadır. Mmac’nin yapısal gösterimi Şekil 1.16’daki gibi Pc ftalosiyanın sistemi şeklindedir. Çeşitli tranzisyon metalleri bu yapıyı koordine etmede kullanılır. Örneğin M=Fe ,Co, Ni ,Cu ,Zn ve Pt karşı iyon olarak iyot ve brom kullanılır. Bunlara alternatif olarak BF₄⁻, PF₆⁻ ve SbF₆⁻ kullanılabilir.



M(Pc) (48)

Şekil 1.16. Metalmakrosiklik Pc sistemi

Pc “charge-transfer” sistemlerinin bazılarında metal oksidasyon durumunda kalır ve iletkenlik oluşumuna pek katkısı olmaz. Hareketli elektronlar (yük taşıyanlar) makrosiklik ligandaki delokalize olmuş π -orbitallerine benzer. NiPc’de planar Pc birimleri ile en yakın komşusu arasındaki açı yaklaşık 40° ’dir. Bu materyallerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri 150 K ve oda sıcaklığı arasında gözlenen metalik davranış $\delta_H=200 \text{ Scm}^{-1}$ olmaktadır. Ni(Pc)I sülfür ve selenyum atomları içermeksizin molekül içi girişimleri sayesinde çok düşük sıcaklıkta ilk iletken kalan materyal olmuştur [45].

1.4.4 Fullerenler

Buckminsterfullerene C_{60} molekülü, son zamanlarda keşfedilen organik süperiletken ailesindendir. Bu tuzların küresel molekülünün yapısal özellikleri düz sistemlerden tamamen farklıdır. 1991 yılında Potasyumfullorit tuzu K_xC_{60} ’in ilk süperiletkeni olmuştur ($T_c=18\text{K}$). Kısa zamanda bunun ardından $(K^+)3C_{60}^{3-}$ süperiletken faz olarak tanımlanmıştır [46]. Rubidyum tuz analoglarının 30K’de yüksek T_c değeri bulunmuştur. 3 tekniğin birleşmesiyle –mikrodalga absorpsiyonu, powders’ların manyetik susceptibility ve filmlerin dc direnci-bu tuzların süperiletken oldukları iddia edilmektedir [47].

Alkali metal fullerit tuzlarının sentezi için çeşitli tekniklere başvurulur. A ve X’in koşullarına bağlı olarak $(AxC_{60})C_{60}$ ve alkali metaller 200-400 $^\circ\text{C}$ ’de bazı reaksiyonlar verir [48]. Bu fullerit tuzları havaya duyarlı ve her zaman inert atmosferde korunması gerekir.

Kübik yapıda alkali metal katyonları C_{60}^{3-} arasındaki yere yerleştirilir. X-Ray diffraksiyon ile K_3C_{60} 'ın yapısı elde edilir. Potasyum iyonları kafeste tetrahedral ve oktahedral boşluklarda tutulur. K_3C_{60} 'da $14.24\text{\AA}$ 'den $14.11\text{\AA}$ 'e C_{60} molekülünde hücre birim boyutunda yayılır. Bu materyaller 3 boyutlu sentetik metaller gibi davranır.

1.5. TTF Kimyasında mevcut olan eğilimler

Metalik ve süperiletken organik katılar oldukça düzenli donör ve akseptör türlerinden oluşmuştur. Biri veya herikisi de termodinamik olarak kararlı bir radikal iyon olmak zorundadır. Bu materyaller ya tek zincir iletkenleri örneğin TMTSF'in tuzu olan $(TMTSF)_2^+X^-$ anyon "closed-shell" türü veya iki zincirli iletkenlerdir. Örneğin TTF^+-TCNQ "charge-transfer" kompleksinde heriki bileşen "open-shell" türündedir. Kristal kafes boyunca genişletilmiş süpermoleküler orbital metalik elektron delokalizasyonu için bir mekanizma sağlar. İletkenlik bandının genişliği moleküler orbitalin komşu molekülleri arasındaki girişime bağlıdır. İletkenlik için enerji bandlarının kısmi olarak dolması gereklidir. Plan içi kısa mesafelerle kristal kafeste planar iyon yığınları oluşur bunun anlamı çoğu organik iletkenler oldukça anizotropik materyallerdir. Bu yüzden "tek boyutlu (1D) metal"dir. Bunların taşıma özellikleri 1D fizik modelleriyle en iyi şekilde açıklanır [49].

Bu materyallerin boyutluluğunun artması bazı sistemler için "chalcogen-chalcogen" girişimleriyle olur. Peierls bükülmesinin engellenmesiyle metalik durum kararlı hale gelir. Elektrik alan vasıtasıyla hızlanan elektronlar saçılır ve safsızlıkla oluşan çarpışma veya termal vibrasyon iletkenliği tahrib etmeye başlar. Hareketli elektronlar direnç girişimine karşı stabilize edilirse süperiletkenlik artar. Süperiletkenlik BSC mekanizmasında, bakır elektron çiftleri fonon ile girişim yaptığı için elektronlar saçılmadan ziyade oldukça koordine durumda akar ve süperakımlar taşır. İnorganik anyonlar ile BEDT-TTF'in katyon radikali tuzlarının çalışmaları 12 K'den aşağıda çeşitli süperiletkenler verir [50].

BEDT-TTF (5) Şekil 1.3 ile TTF (2) ve TMTSF (4) Şekil 1.2 karşılaştırıldığı zaman ;
i)BEDT-TTF ekstra chalcogen atomları içerir, bunlar molekül içi kadar molekül dışı yığınlara da katılır.

ii)BEDT-TTF'in periferik etilen birimleri molekülün farklı konformasyonlara uğrayabildiğinden oldukça esnektir. Çoğu metalik BEDT-TTF tuzları "quasi-iki –

boyutlu iletkenlerdir". 2D plan içerisinde iletkenliği izotropiktir, S...S bağları yoktur. Tipik 1D faz geçişleri BEDT-TTF tuzlarında nadiren gözlemlenir. TMTSF tuzları süperiletkendir, oysa TMTTF analogu olan TSF ve TTeF donörlerinin çoğu ambient basıçta yarıiletkendir ve basınç altında metal olmaya başlar. Bunun ispatı daha polarize olmuş chalcogenlerin radikal katyonları kararlı hale getirerek daha büyük orbital çakışması meydana getirmesidir. Böylece daha geniş iletkenlik bandı üretilmiş olur. Fakat bu materyallerin sülfür analoglarına göre sentezlenmesi daha zordur ve özellikle zehirli olduğu için tehlikelidir.

Kristal yapıda radikal iyonların paketlenmesi sonucu oluşan organik metaller katı hal durum özellikleri gösterir. Katyon radikalleri arasındaki elektronik girişimler mesafelerle veya uzaysal düzenlemelerle belirlenir. Molekül içi heteroatom – heteroatom etkisi vander Waals oranı toplamından daha önemlidir. BEDT-TTF ile iyot anyonun tuzları çoklu faz gösterir, örneğin α -(BEDT-TTF)₂I₃ donör molekülleri "herringbone" düzenlenmesine sahiptir, β -(BEDT-TTF)₂I₃ bitişik yığınların düzenlenmesiyle ve κ -(BEDT-TTF)₂I₃ donör molekülleri yüz yüze ortogonal düzenlenmesiyle dimerler oluşturur. α -faz 300 K-135 K arasında metaliktir, belirli bir sıcaklıkta metal-yalıtkan geçişi olur [51], oysa β -ve κ -faz 8 K'den aşağıda, 3.6 K'de süperiletken olur [52]. Bahsedilen özelliklerde kristal kafes içerisinde paketlenmiş bir molekül oluşturmak hala sınırlı olmaktadır. Organik metallerin dizaynı molekülü oluşturan bireysel bileşenlerin özelliklerini kontrol ederek bazı düzenlemeler getirebilir. Örneğin genişlik, planarity, iyonizasyon potansiyeli/elektron ilgisi, konjugasyonun genişlemesi vb. TTF türü donör çalışmalarında iki önemli nokta vardır:

- i) Fonsiyonlandırılmış TTF türevlerinde hidrojen bağları
- ii) π -elektron konjugasyonu ile sistemin genişletilmesi

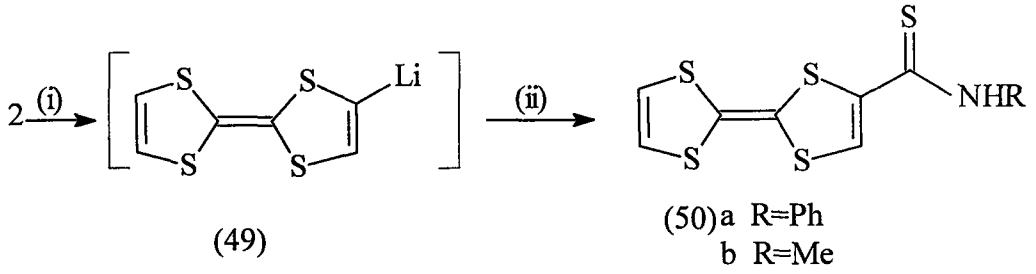
Boyutluluğun artmasıyla molekuliçi yapılar ve elektron delokalizasyonu kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. 1D'de iletkenliği (örneğin TTF⁺-TCNQ⁻ ve (TMTSF)₂X⁺ tuzları) lokalize olmuş elektronlar sağlamaktadır. Bu da metalin ve süperiletkenlik durumunun karalılığının artmasını sağlar. 2D sisteminde bir atom ya da moleküller düzenlidir fakat 3D sisteminde daha düzenli ve daha güçlü paketlenir. Yeni bakıroksit "yüksek" sıcaklık süperiletkeni quazi 2D'dir, oysa fullerit tuzlarının süperiletkenleri 3D'dir.

1.5.1. Fonksiyonlandırılmış TTF Türevlerinde Hidrojen Bağları

Organik katıların kristal yapıları, çeşitli zayıf kovalent olmayan girişimlerin hassas dengeleri sonucu oluşur. Örneğin elektrostatik güçler, hidrojen bağları, vanderWaals ve π - π girişimleri [53]. Hidrojen bağlarının seçiciliği, yönelimleri ve kuvvetliliği katı hal çalışmalarının önde gelen konuları olmuştur [54]. Proton-elektron coupling nedeniyle bu mateyallerde hidrojen bağı elektronik özelliklerden etkilenebilir [55].

Bazı BEDT-TTF “charge-transfer” tuzlarının H_2O içerenleri C-H...O girişimleriyle güçlü hidrojen bağlarına iyi bir örnektir. Bazı katı hal yapılarında C-H...O girişimleri kristalin düzenlenmesinde aktif rol oynar [56]. $(BEDT-TTF)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ tuzu bir süperiletkendir [57]. ($T_c=2K$, 16 kbar) Bu kompleks 3:2 oranında tuz olduğu için ilginçtir (çoğu 2:1 katyon:(monovalent) anyon oranı) ve tek süperiletken hidrattır. BEDT-TTF molekülü $Cl_4(H_2O)$ birimlerine hidrojen bağlarıyla bağlanmıştır. Bu hidrojen bağları anyonun genişliğini etkili bir şekilde artırır. TTF’e dayalı moleküllere OH ve NH gibi substitüentlerin eklenmesiyle oluşan yapılar molekül içi etkili hidrojen bağlarının (donur...donor veya donor...anyon) oluşmasını sağlar. Bu tip hidrojen bağları molekülün yönlendirme etkisiyle oluşur. Sistemin boyutluluğunu artırarak Peierls bükülmesi engellenir [58].

Thioamit fonksiyonlu ilk TTF türevi Bryce ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [59]. Şekil1.17’de İzosiyanatın tetrathiafulvalenelityum ile reaksiyonu gösterilmiştir. 50a ve 50b nötral bileşiklerinin X-Ray kristal yapılarında her iki bileşikte çok farklı molekül yığınları gözlenmesine rağmen zayıf molekül içi N-H...S bağında olduğu bulunmuştur. Thioamit köprüsü yoluyla birleştirilmiş TTF birimleri ve fenil içeren molekül yığınları kristallendirildiğinde zayıf N-H...S (donor....donor) zinciri oluşur ve hidrojen bağı N....S $3.59 \text{ \AA}$ ’dır. 50a ve 50b’deki thioamit grubu TTF sistemleri ile konjuge olup 50b donörün 1:1 oranında brom tuzu elde edilmiştir [60].

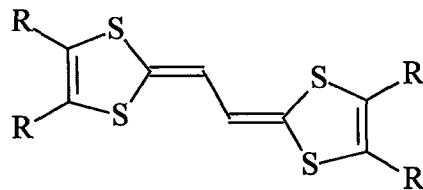


(i) LDA, -78°C , eter ; (ii) R-N=C=S, $-78 \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$, eter, H_2O

Şekil.1.17. İzosiyanatın tetrathiafulvalenelityum ile reaksiyonu

1.5.2. Donor Sistemlerde Genişletilmiş π -Konjugasyonu

- i) Dikasyon durumu yeterince kararlıysa, pozitif yükün delokalizasyonunun artması sonucu kararlı hale gelen “charge-transfer” tuzlarının iletkenliğinden oksidasyon durumu sorumludur [61]. Enerji bandları kısmi bir şekilde doldurulmuş olsa bile enerjiye verilen değer bir yüke verilenden daha genişse elektronlar lokalize olmaya başlar ve iletkenlik düşer.
- ii) π -bağları ve chalcogen atomlarından dolayı genişletilmiş donörler polarize türler olmaktadır. Bu da molekül içi güçlü girişimleri sağlar (boyutluluğu artırır) [62].
- iii) Geometrik olarak daha esnek yapılar elde edilebilir.
- iv) Moleküler iletkenleri elde etmenin çeşitli yolları vardır. Şekil.1.18’de gösterilen molekülle yeni π -iskeleti çalışmaları yapılmaktadır [63].



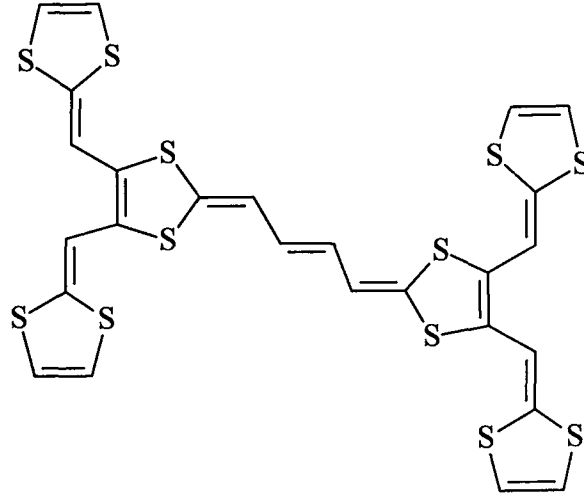
(51)

Şekil.1.18. Genişletilmiş π -Konjugasyonu

Konjuge olmuş π -sistemlerinin genişletilmesinden iki önemli sonuç çıkartılır:

1. TTF ve ET ile karşılaştırıldığı zaman 1. ve 2. oksidasyon potansiyeli düşüktür. Molekül ET’den daha güçlü donordur.
 2. İki redoks dalgası arasındaki $\Delta E^{1/2}$, vinil grupları içeren molekülde azdır.
- Nötral vinil moleküllerinin X-ray kristal yapıları konjuge π -sistemlerin planar olduğunu göstermektedir [64b, 65a,c].

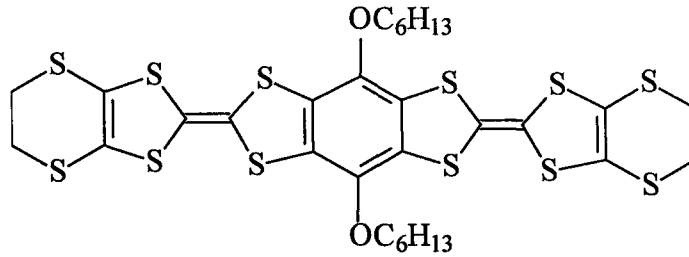
Konjuge olmuş TTF türevlerinin oldukça güçlü π -donor yeteneğinde olduğu ve çok düşük molekülicü Coulombic etkileşim gösterdiği bulunmuştur.



(52)

Şekil.1.19. TTF bağlı sistemlerde π -konjugasyon ile genişlemiş molekül

Diğer alternatif bir yaklaşım TTF bağlı sistemlerde π -konjugasyon genişlemesi iki 1,3-dithiafulvanil zinciri arasındaki siklik “uç” grupların birleşmesiyle gerçekleşir. TTF’in boyutluluğunun artması, genişletilmiş sistemlerde dimerik ve oligomerik moleküller için önemli bir gelişme olmuştur [61]. Müllen ve arkadaşları tarafından bis(ethylenedithio-TTF) türevleri sentezlenmiştir [66] (Şekil.1.19).

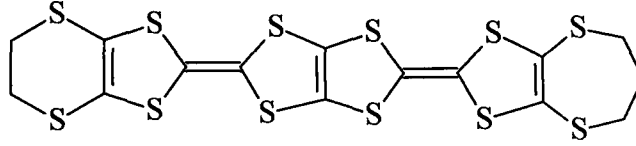


(53)

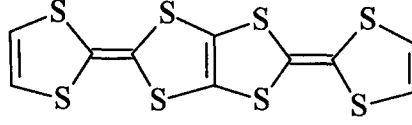
Şekil.1.20. Eter grupları içeren π -konjugasyonu ile genişlemiş molekül

Şekil.1.20’de gösterilen molekülde eter zincirleri iyi çözünürlük sağlar. Donörler yaklaşık olarak planardır ve yüzyüze sıraya dizilir.

Bis(TTF) donör serisinde merkezi tetrathioethen birimli simetrik ve simetrik olmayan türevler sentezlenmiştir [68,69] (Şekil.1.21).



(54)



(55)

Şekil.1.21. Tetrathioethane içeren simetrik ve simetrik olmayan türevler

Simetrik olmayan türevler çözünürlüğün artmasından bir avantaj sağlar [69].

1.6 Bis(etilenditiyo)tetratiyafulvalen

BEDT-TTF (5) (Şekil 1.3) veya daha yaygın olarak ET 1978 yılında ilk olarak Mizuno'nun grubu tarafından sentezlendi [69]. ET dört zincir sisteminde 8 tane sülfür atomu içerir. TMTSF (4) ve TTF'den (2) (Şekil 1.2) iki kat fazla sayıda chalcogen atomları içerir. ET daha fazla polarize olabilen bir moleküldür.

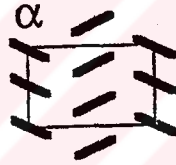
ET, TMTSF'den hem moleküler geometrisi hem de sistemde meydana gelen girişim olanakları bakımından oldukça farklıdır. ET'de molekülün merkezi TTF kısmı tam olarak planar değildir [70,71]. Etilen grubu planariteyi arttırmaya veya düşürmeye eğilimlidir. Nötral ET'nin kristal yapısı vanderWaals mesafesi kadar kısadır. (3.69 Å^0 ve 3.70 Å^0) ET moleküllerinin karakteristik dimerleri arasındaki S-S girişimleri en iyi ipuçlarıdır. Polar olmayan etilen gruplarının ET radikal katyon ve "charge-transfer" tuzlarının geometrisinin oluşumunda büyük bir etkiye sahiptir. Fakat esas katkıda bulunan faktör kullanılan karşı iyonun şekli ve büyüklüğüdür. ET tuzlarının hazırlanması oldukça karmaşıktır. Çünkü ET'nin kendisi çözünür değildir. ET tuzlarının hazırlanmasında kullanılan solvent THF, CH_2Cl_2 , trichloroetan (çeşitli izomerleri), asetonitril, benzonitril ve DMF. ET'nin radikal katyon tuzlarının üretiminde en yaygın metod; anodik oksidatif elektrokristalizasyondur. ET'nin kimyasal oksidasyonu "charge-transfer" komplekslerinin hazırlanmasında da kullanılır. Reaksiyon şartlarının değişmesiyle farklı oranlarda ET tuzları hazırlamak mümkündür [72]. Kimyasal hazırlığın diğer çeşitleri bir organik solventte karşı iyon

ve ET'nin bir süspansiyonun şeklinde ultrasonik banyoda ısıtılmasıyla olur [73]. Bu method ET ile ilişkili çözünürlük problemini ortadan kaldırmıştır. Bu methodla tuzların geniş skalada hazırlanması mümkündür. Fakat X-Ray diffraksiyon çalışmaları için iyi kalitede tek kristal üretmek için kullanılan en iyi yöntem elektrokristalizasyondur.

ET'nin pek çok tuzu hazırlanmıştır. Tuzların verimi; yapısı, büyüklüğü, oranı ve özellikleriyle belirlenir. Yunan alfabesi ile gösterilen α , β , κ belirli yığın modellerinin “faz”larıdır [74].

1.6.1 α -faz:

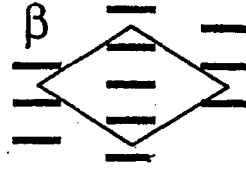
α -faz tuzları kristal yapıları “herringbone” formasyonu ile düzenlenmiş moleküler ET yığınlarıdır. ET'nin bütün α -faz tuzları süperiletken değildir. Fakat α -(ET)₂I₃'de olduğu gibi termal onarımla α -faz tuzlarını bir süperiletken çevirmek mümkün olabilir. Şekil.1.21'de α -faz gösterilmiştir [75].



Şekil.1.22. α -faz

1.6.2. β -faz :

β -faz , α -faz ile bağlantılı olarak oluşur. β -(ET)₂X ailesinin çeşitli süperiletkenleri, X=I₃⁻ ve IBr₂⁻ tuzları ile elde edilmiştir. Her birim hücrede bir donör molekölü olup β -faz tuzlarında, yığınlar daha muntazam bir düzenleme vardır. Molekülün daha az dimerize olmasıyla kısa S---S etkileri gözlemlenir ve iki boyutlu olarak daha güçlü olur. Şekil.1.22'de β -faz yapısı gösterilmiştir. β -fazın modifikasyonu yaygındır. Örneğin β -(ET)₂I₃ 0.5 kbar basınca maruz bırakıldığı zaman kritik sıcaklığı 1.4'den 8 K'e artar. Planaritede ET etilen gruplarının yer değiştirmesi bu basıncın düşmesine yardımcı olur ve bu yüzden sistemin düzeni artar. Bu faz β -(ET)₂I₃ olarak bilinir [76, 2].

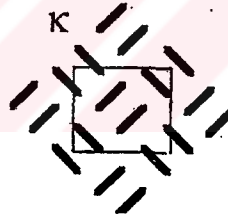


Şekil.1.23. β -faz

1.6.3 κ -faz :

κ -faz tuzları ET'nin dimerizasyonu ile karakterize edilir, β -faz tuzlarından daha güçlüdür. Bu yüzden $(ET)_2^+$ çiftinin oluşumunda ET molekülünün dimer olması gerekir. Bu dimerizasyon yüz yüze ve her dimerik çift komşu dimerler ile çift oluşturma eğilimindedir. Herbir dimerde göreceli olarak kısa S---S etkileşimleri vardır. κ -faz yapısı Şekil.1.23'de gösterilmiştir.

κ -faz süperiletkenlerine $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ tuzu dahildir. ET tuzlarının kristalinde gözlemlenebilecek tüm varyasyonlar mevcuttur. ET sistemlerinde meydana gelen çeşitli molekül içi ve moleküller arası girişimlerin doğası çok karışık olup bazıları tam olarak anlaşılmamıştır [77, 2].



Şekil.1.24. κ -faz

1.6.4. Substitüe ET türevleri

π moleküler donör molekülü olarak ET'nin (5) başarısı oldukça fazladır. Yeni bileşikler üretmek için yeni radikal katyon tuzları ve bazı ilginç özellikli bileşikler gerekir. Bu özellikli bileşikler iki grupta toplanabilir.

- Basit ET topluluğuna grupların eklenmesi
- ET sistemleri ile atomların substitüsyonu

Donör molekülünün genişliğinin artmasıyla artan Tc değeriyle süperiletken tuzların üretilmesi mümkündür. Kritik sıcaklık ve tuzların kafes miktarı arasındaki ilişki ET tuzlarının lineer çalışmalarında önemlidir [77].

Kısaltılmış lineer anyonların ET tuz yapısı içerisine girmesi kafesin genişliğini azaltır ve Tc değerinde bir düşmeye neden olur (Örneğin IBr_2^- ile I_3^- yerdeğiştirmesi). Bunun gibi dış basınç uygulanması moleküler yığınları kısaltarak Tc değerinin düşmesine neden olur. Bu olay daha yakın donör moleküllerini biraraya getirerek kafesin küçülmesine neden olur ve donör yığınlarında moleküler girişimlerin büyüklüğü artar. Bu şiddetinin artması elektronik band genişliğinde bir artmaya, yoğunluğun düşmesine ve kritik sıcaklıkta düşmeye neden olur [78].

ET'nin dimetil ve tetrametil türevleri sentezlenmiştir [79]. Nötral formda Me_2ET dimer oluşturma eğilimindedir. ET'ye benzer olarak iki molekül yüzyüze değil fakat birbirinin içerisinden geçer. İlginç nokta merkezi TTF kısmı ET'den daha fazla planın dışına bükülmüştür. Metil gruplarının sterik etkilerinden dolayı non-simetrik olarak eklenmiştir.

Me_4ET oldukça farklıdır, kolonlar şeklinde daha fazla yığılmalar gösterir. Dimer içi ve dışı mesafeler ET'den daha uzundur. Me_4ET molekülleri arasındaki zayıf girişimler ET'den daha fazladır.

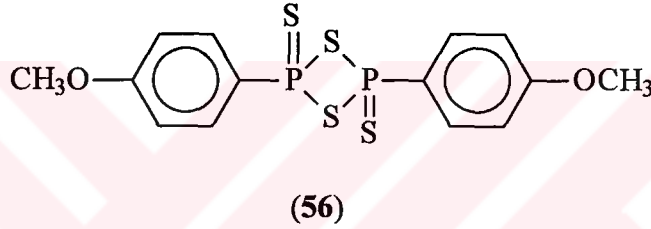
Me_4ET lineer, tetrahedral ve oktohedral anyonları kullanarak radikal katyon tuzlarını oluşturur. Oktohedral anyonlara örnek olarak PF_6^- , AsF_6^- ve SbF_6^- . Tetrahedral anyonlara BF_4^- , ClO_4^- , ReO_4^- örnek olarak verilebilir. 2 ve 298 K arasındaki ölçümler bu tuzların organik metal olduğunu göstermiştir. Oysa 2:1 stokiyometrik oranı olan tuzlar yarıiletkenlerdir. Me_4ET tuzları dışında diğer tuzlarında bir süperiletken fazı sağladığı bulunmuştur.

Donör moleküllerinde sülfür ve selenyum atomları kullanılmaktadır. ET analoglarında sülfür atomlarını selenyum atomlarıyla değiştirmek mümkün olabilir. TTF grubundaki dört sülfür atomu yerine selenyum kullanarak hazırlanır. Daha uzun C-Se bağlanmasından dolayı (BEDT-TSeF) altı üyeli zincirin genişliğinde artma olur. Ayrıca molekülde non-planarity'nin derecesinin artmasına neden olur. Diğer modifikasyonlarda BEDO-TTF'de sülfür atomları oksijen atomlarıyla yerdeğiştirmiştir [80]. BSC teorisine göre daha yüksek Tc süperiletkenleri üretmek için daha hafif atom tercih edilir [81]. $(\text{BEDO-TTF})_3\text{Cu}_2(\text{NSC})_3$ 'in süperiletken tuzlarının ambient basınçta 1.06K'de bir kritik sıcaklığa sahip olduğu bulunmuştur [82].

2. LAWESSON'S REAKTİFİ VE FOSFORPENTASÜLFİT

2.1. Lawesson's Reaktifi

Şekil.2.1'de gösterilen ve literatürde Lawesson's reaktifi olarak bilinen "2,4-bis-(p-metoksifenil)-1,2,3,4-dithiadifosfaten-2,4-disülfid"(LR), "metoksifenilditiyofosfonik asit"ın dimerik anhidriti olarak bilinen "tiyonlama" reaktiflerinin en etkilileri arasındadır.



Şekil.2.1. Lawesson's reaktifi

LR, Lawesson ve arkadaşları tarafından 1978 yılında kimyasal sentezlerde kullanılmaya başlanmıştır. Tiyoketon, tiyoamit, tiyo ve dikarboksilik asitlerin esterleri, tiyopeptit, sülfür içeren heterosiklik bileşikler, tiyosiklan, çeşitli fosfosilan ve makrosikliktiyoesterlerin sentezinde yaygın kullanım alanına sahiptir.

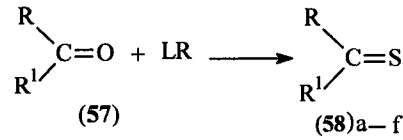
LR'nin genel kimyasal reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

1. Sülfür yerine oksijen içeren fonksiyonel gruplar (O-S değişim reaksiyonları)
2. Molekül içi ve moleküller arası değişimlerle LR'nin ditiyafosfonat zincirinin açılarak, p-metoksifenilfosfonik asit türevlerinin oluşması.
3. Siklo katılma reaksiyonları.
4. Monomerik p-metoksifenilfosfin disülfid'in, substratın işaretli bandlarına sokulması.

2.1.1.Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

2.1.1.1.Keton

Ketonlar azot altında kuru tolende 110⁰'de ısıtılarak kolayca tiyoketonlara dönüştürülür [83] (Şekil.2.2).

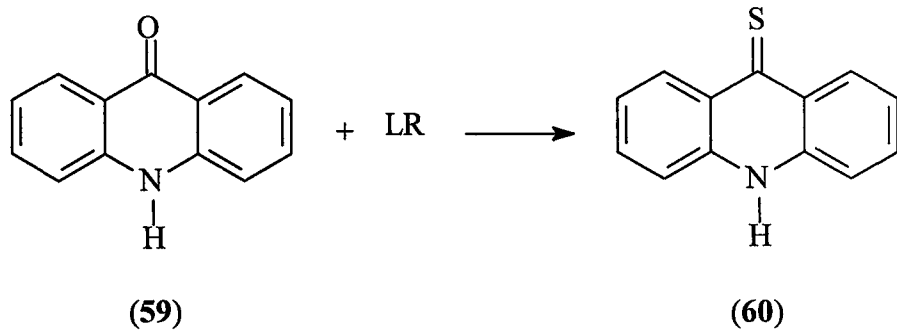


a R=R¹=Ph,% 98 verim b R=Ph,R¹=*p*-MeC₆H₄ ,% 95 verim c R=Ph,R¹=*p*-BrC₆H₄ ,% 98 verim

d R=Ph,R¹=*m*-NO₂C₆H₄,% 96 verim e R=Ph,R¹= ,% 97 verim f R=R¹=*p*-Me₂NC₆H₄ ,% 92 verim

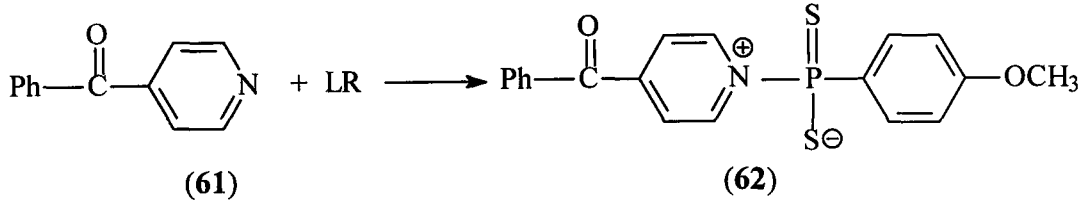
Şekil.2.2. Ketonların LR ile reaksiyonları

Tiyoketonlar, substrat molekülünde diğer fonksiyonel gruplar olsa bile çoğu durumda tek reaksiyon ürünleridir. LR ile ketone tiyonasyonu solvante bağlıdır. Örneğin, 9-acridanon (59) benzende yada dimetoksietanda 80⁰C'de 1 saatte % 70-72 verimle, toluen içerisinde yarım saatte 110⁰C'de % 69 ve HMPA de 3 saatte 140⁰C'de % 70 verimle 9-acridanthion'a (60) dönüştürülür. Şekil.2.3'de gösterildiği gibi 9-acridanon (59), HMPA içerisinde P₄S₁₀ ve elementel sülfür yardımıyla 60'a dönüştürülür [84].



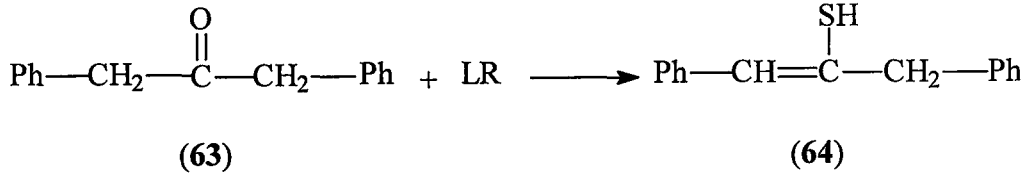
Şekil.2.3. 9-acridanon'un LR ile reaksiyonu

LR yardımıyla ketonun tiyonasyonu her zaman tiyoketonu oluşturmayabilir. Bazen reaksiyon gerçekleşmez yada tiyoketondan sülfür içeren diğer ürünler oluşur. Örneğin, 2-ve 4-benzoilpridine'in (61) LR ile reaksiyonunda tiyoketon oluşmaz. Bu durumda 20⁰C'de pridine zinciri, LR ile Şekil.2.4'de gösterilen organofosfor betain (62) oluşturur [85].



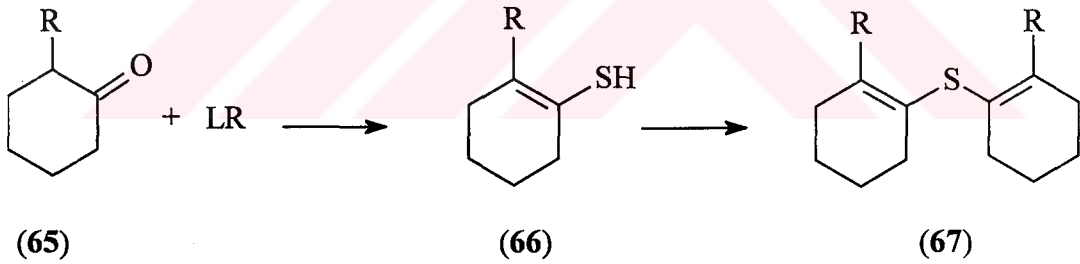
Şekil.2.4. Organofosfor betaine Oluşumu

Şekil.1.25’de Dibenzilketonun (63) LR ile reaksiyonuyla, % 46 verimle enetiylol (64) elde edildiği görülmektedir [83].



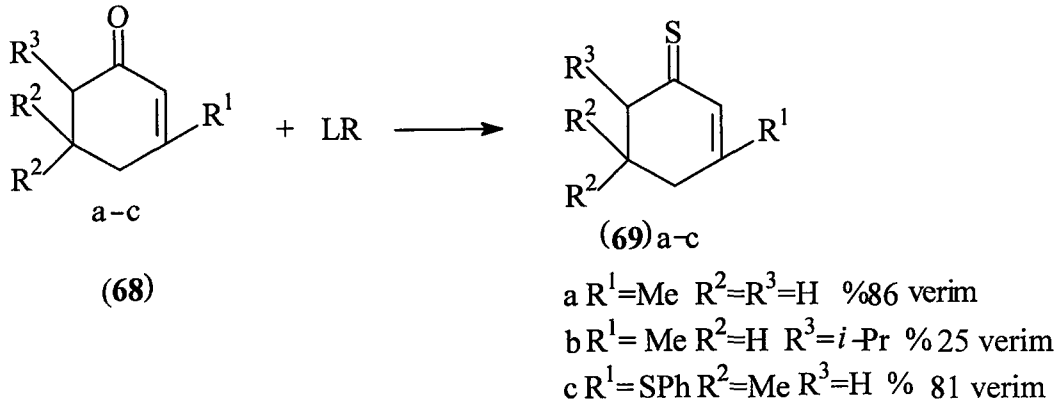
Şekil.2.5. Dibenzilketonun LR ile reaksiyonu

LR ile ketonların reaksiyonları sonucu tiyoketon enetiylizasyonu meydana gelir. Şekil.2.6’da görüldüğü gibi metil ve fenilsiklohexanonun LR ile girişimi sonucu siklik enetiylol (66) elde edilir. (66) 80⁰C, 3 saatta doymamış sülfidlere dönüştürülür [85].



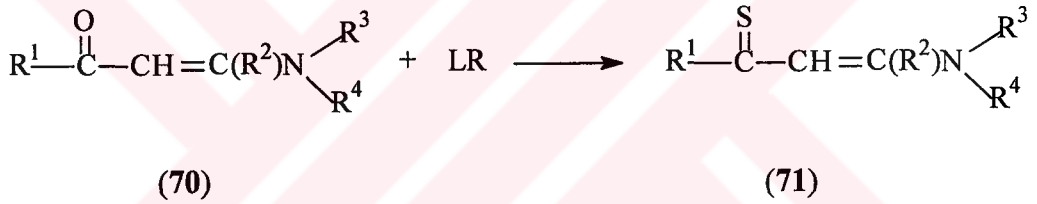
Şekil.2.6. Siklohexanonun LR ile reaksiyonu

Siklik α,β-doymamış ketonlar (68) 60⁰C’de 4 saatte tiyoketonlara (69) dönüştürülür, fakat sadece (69c) karalıdır (Şekil.2.6).



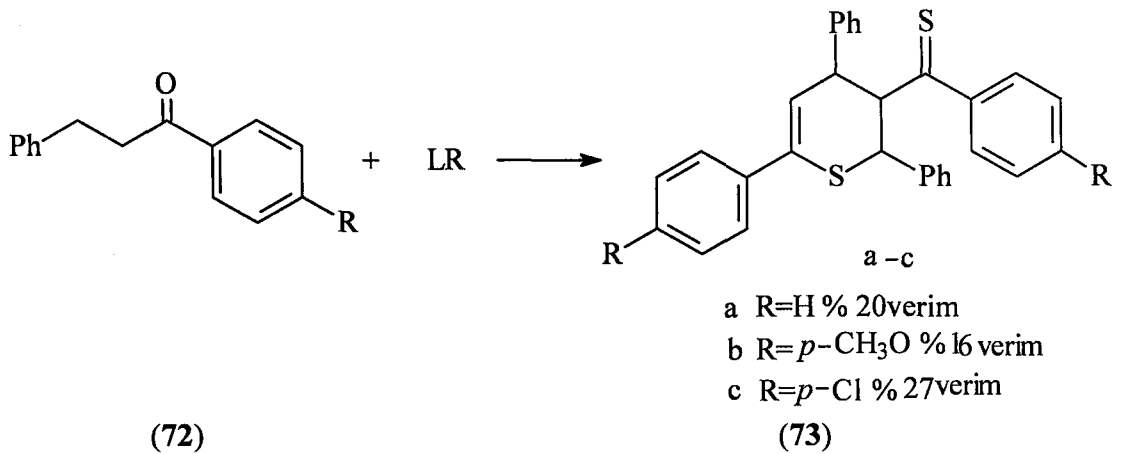
Şekil.2.7. Siklik α,β -doymamış ketonların LR ile reaksiyonu

Asiklik α,β -doymamış ketonlar LR ile girişim yapar. Reaksiyon ürününün bileşimi çeşitli faktörlerle belirlenir: reaksiyon sıcaklığı, reaktifler arasındaki oran, solvent ve moleküle bağlıdır. Şekil.2.8’de görüldüğü gibi enaminler (70) benzen solusyonunda oda sıcaklığında enaminotiyon’lara (71) dönüştürülür. (Verim %20-92) [86,87].



Şekil.2.8. Enaminlerin LR ile reaksiyonu

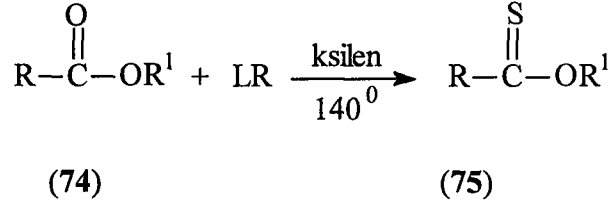
Özellikle enaminotiyonların (71) yüksek verimliliği aromatik bileşiklerin tiyonyasyonu için karakteristik olmaktadır [89]. Şekil.2.9’da görüldüğü gibi çalkon (72)’un benzende LR ile kaynatılmasıyla dimeri elde edilir (73) [88].



Şekil.2.9. Çalkon’un LR ile dimerizasyonu

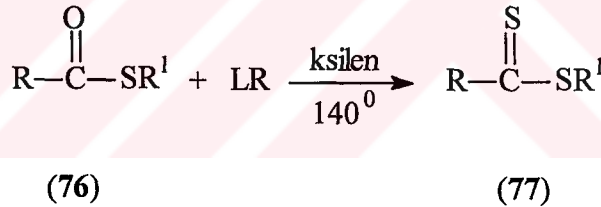
2.1.1.2. Karboksilik asit ve tiyokarboksilik asitlerin esterleri:

Şekil.2.10'da görüldüğü gibi karboksilik asitlerin aromatik ve alifatik esterlerinin 140⁰C'de, kuru ksilende LR ile reaksiyonu sonucu yüksek verimle, O-alkil/aril tiyoasit (75) elde edilir [89].



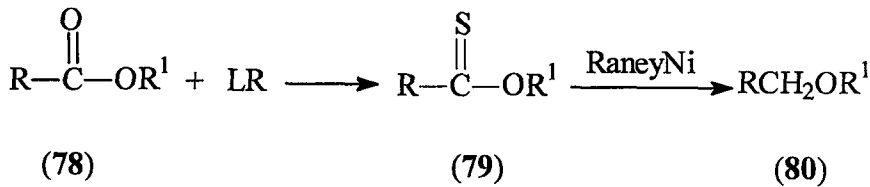
Şekil.2.10. Karboksilik asitlerin aromatik ve alifatik esterlerinin LR ile reaksiyonu

Karboksilik asit esterlerinin tiyonasyonu için LR'nin % 20'sinden fazlasına ihtiyaç duyulur. Çünkü bu reaksiyonda LR'nin bir kısmı yan reaksiyonlar tarafından tüketildiği için oluşan açilat'ın reaktivitesi düşük olduğundan reaksiyon süresi uzatılmaktadır (15-20 saat). Ilımlı şartlar altında (toluende kaynatmak, 10 saat) S-ester karboksilik asit, LR ile tiyonlanır ve (77) iyi bir verimle elde edilir [89].



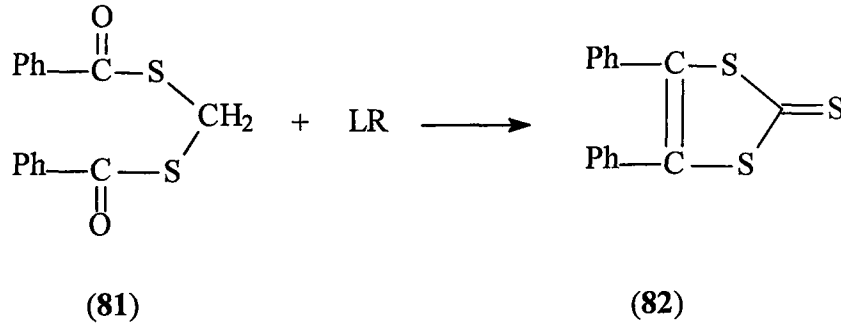
Şekil.2.11. S-ester karboksilik asidin LR ile reaksiyonu

Şekil.2.12'de görüldüğü gibi LR kullanılarak ester kolaylıkla etere dönüştürülür [90]. Alkil karboksilatların LR ile reaksiyonu sonucu tiyokarboksilik asitlerin O-esterleri düşük sıcaklıkta (-10, -30; verim % 60-70) Raney-Ni ile etere indirgenir.



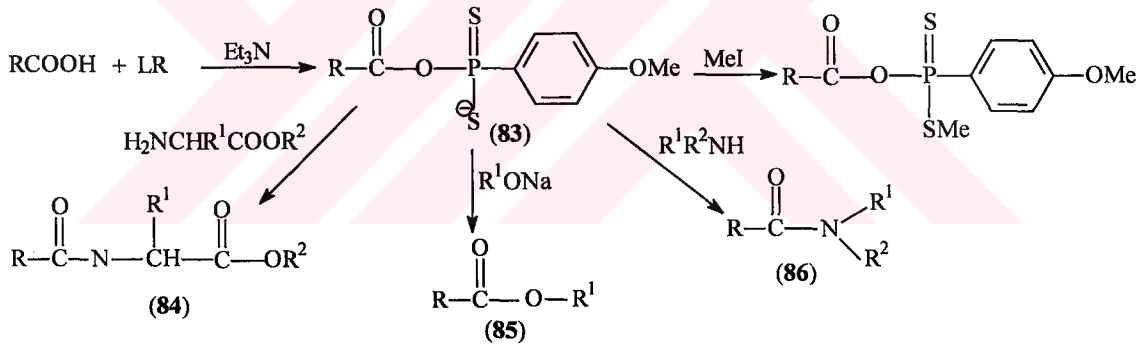
Şekil.2.12. Alkil karboksilatların LR ile etere dönüşümü

Bazı açilat'ın LR ile reaksiyonu sonucu basit O,S değişim prosesi oluşmayabilir. Örneğin tiyobenzoikasit LR ile girişim yaptığı zaman Şekil.2.13'de gösterilen S,S-metilen ester 4,5-difenil-1,3-ditiyol-2-tiyon (82) elde edilir [89].



Şekil.2.13. Tiyobenzoikasitin LR ile reaksiyonu

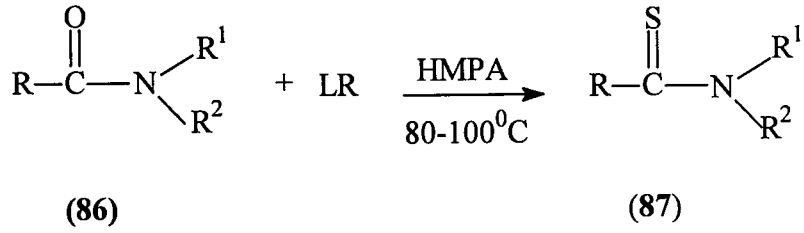
Karboksilikasitin LR ile reaksiyonu sonucu karboksilik-ditiyofosfonikasitanhidrit (83) ara ürünü oluşur [91,92]. Şekil.2.14'de gösterildiği gibi (83), peptit, ester, karboksilik asit ve S-alkilditiyofosfonatların sentezi için bir ara ürün olarak kullanılır. LR burada çapraz bağlanma reaktifi olarak rol oynar.



Şekil.2.14. Karboksilik-ditiyofosfonikasitanhidritin reaksiyonları

2.1.1.3.Karboksilik asitlerin Amidleri:

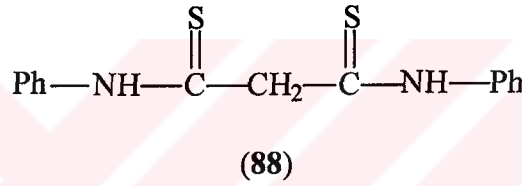
Primer, sekonder ve tersiyer karboksiamitler LR ile tiyokarbonil bileşiklerine karboksilikasitin esterlerinden daha kolay dönüşür [93] (Şekil.2.15). Açilamitlerin amin kısmındaki substitüentler O,S-değişim reaksiyonunun yönünü değiştirmez. Nitro, halojen ve amino grupları gibi oldukça reaktif fonksiyonla bile karşılaşsalar tiyonasyon prosesini tamamlayamazlar. Reaksiyon HMPA'de 80-100⁰'de yapıldığı zaman tiyokarboksiamit (87)'nin verimi yüksektir.



Şekil.2.15. Karboksiamitlerin LR ile reaksiyonu

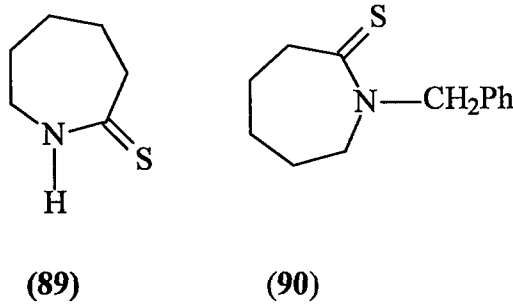
LR yardımıyla yapılan tiyonasyonda ketonların ve karboksiamitlerin reaktivitesi bakımından karşılaştırma yapmak oldukça zordur, bu reaksiyonlar farklı koşullar altında (sıcaklık, solvent, zaman) yürütülür [93].

Şekil.2.16’da gösterilen bifonksiyonel amitler örneğin N,N-difenilmalonoamidi, bistiyoamide (88) dönüştürmede her iki karbonil grubu bu işleme dahildir. Bu durumda tautomerik form oluşmaz [93].



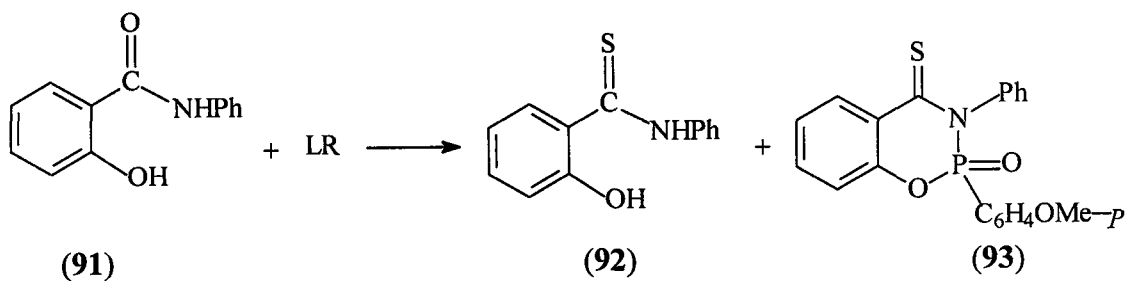
Şekil.2.16. Bifonksiyonel amit

Şekil.2.17’de gösterilen Siklik amidler (89 ve 90) 1 saatte % 82-91 verimle kolayca oluşur. N-akrilamin fonksiyonel gruplar içerir (OH, NH₂).



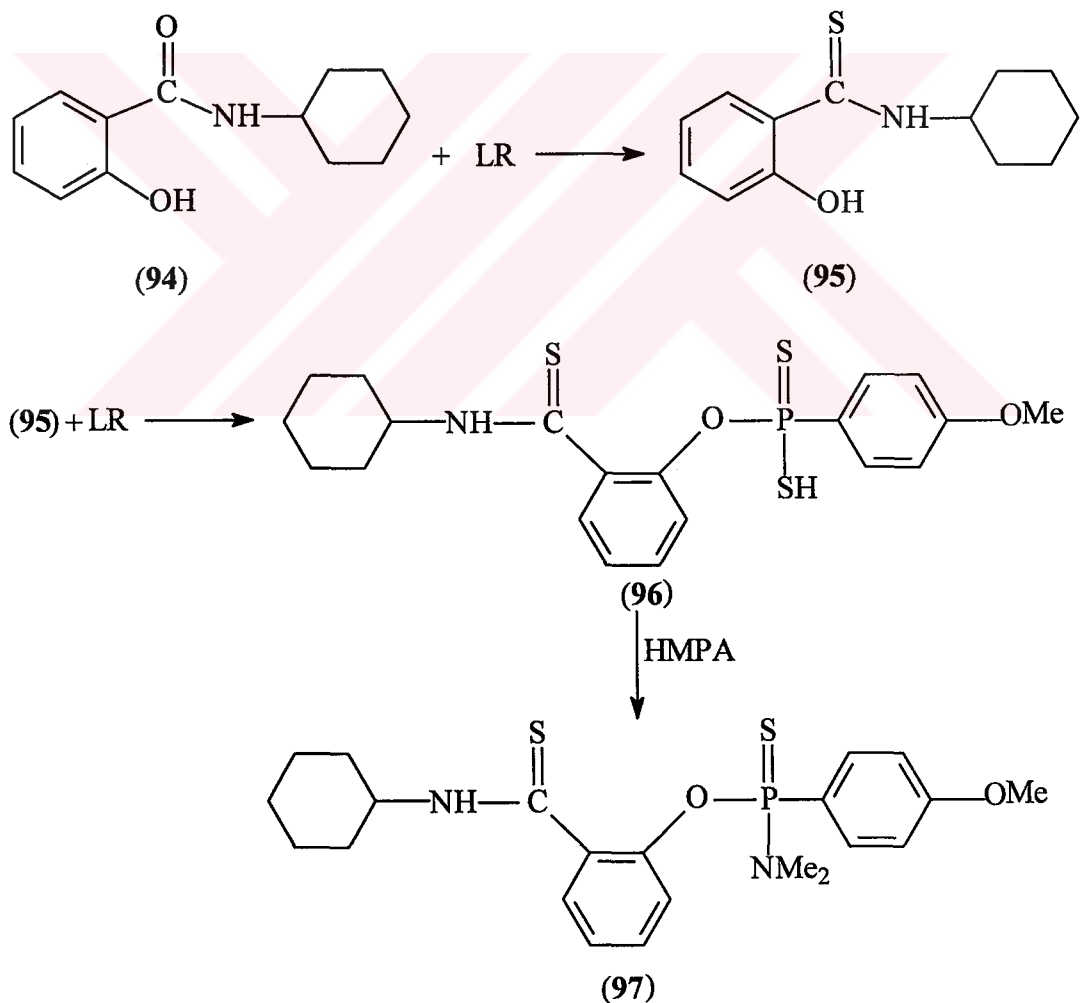
Şekil.2.17. Siklik amidler

Şekil.2.18’de görüldüğü gibi salisilik anilide’in LR ile reaksiyonu (92) ve fosfor içeren küçük miktarda (93) ürününü verir [93].



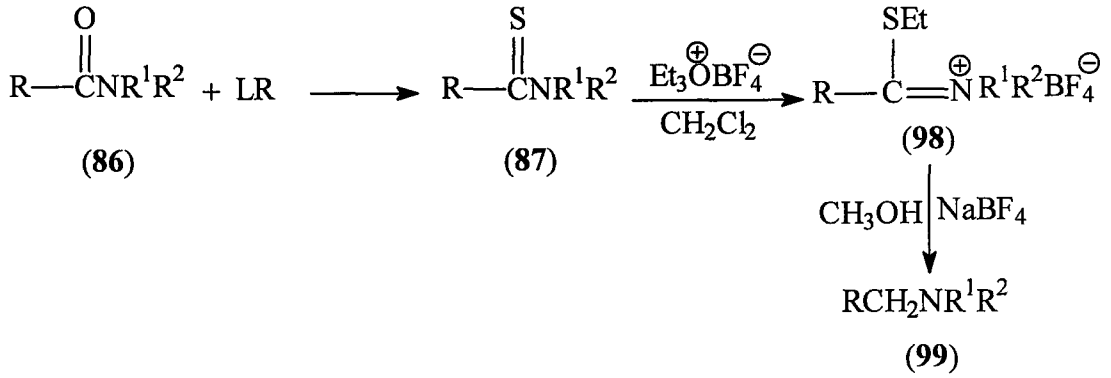
Şekil.2.18. Salisilik anilit'in LR ile reaksiyonu

HMPA'de sikloheksilsalisilikamid'in LR ile reaksiyonu ile fosfor içeren ürün oluşur (Şekil.1.39). Bu durumda esas ürün tiyoamide (95)'dir. Ara ürün olarak ditiyofosfonikasit (96)'in (HMPA) solvent ile tiyofosfonikasitdimetilamide (97) dönüşür [94].



Şekil.2.19. Sikloheksilsalisilikamid'in LR ile reaksiyonu

Şekil.2.20’de görüldüğü gibi amidin amine seçici indirgeme reaksiyonu tiyoksoamide içerisindeki amidin değişimini içerir. Alkilasyonla merkaptometileniminium tuzu (98) oluşur. Bunu takiben NaBH₄ ile amine indirgenir (99). Aminin toplam verimi %70-90 dır [95].



Şekil.2.20. Amidin amine indirgeme reaksiyonu

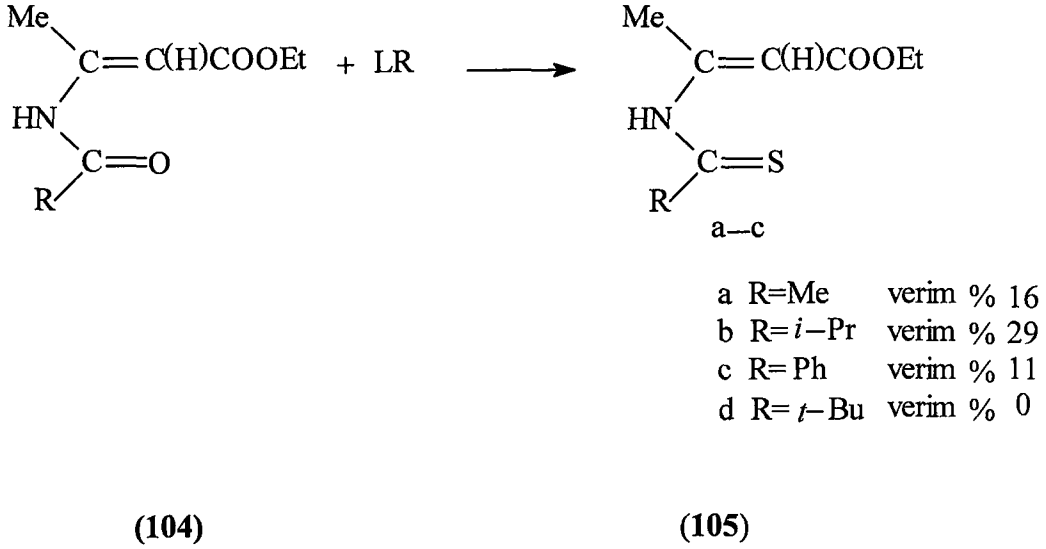
Şekil.2.21’de gösterildiği gibi LR, yeni tiyoxo/tiyoamide (103) elde etmede kullanılır.



Şekil.2.21. LR ile tiyoxo-tiyoamide eldesi

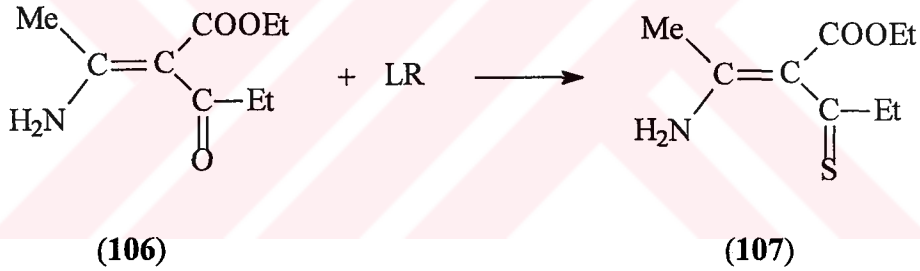
Ketonun tiyoniklorür ile girişimi sonucu (102) oluşur. (102)’nin toluen içerisinde LR ile tiyonasyonu esas ürün verir (103, %50) [96].

Şekil.2.22’de gösterilen α ve β pozisyonlarında farklı karbonil grupları içeren enamın molekülüne LR ile tiyonasyon yapıldığında sadece amide grubu tiyonlanır ve karboetoksi grubunda değişiklik olmaz , tiyoamide (105) ürünü oluşur [97].



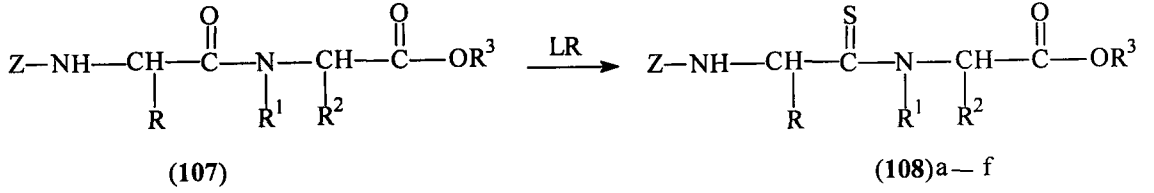
Şekil.2.22. Enamin molekülünün LR ile reaksiyonu

Şekil.2.23’de gösterildiği gibi enamin (106) molekülünde keto grubu oda sıcaklığında dimetoksietan solusyonunda seçici olarak tiyonlanır. Tiyoksoenamine (107)’in verimi % 65’dir.



Şekil.2.23. Enamin molekülünün LR ile reaksiyonu

Şekil.2.24’de gösterilen peptid molekülünde karbonil içeren fonksiyonların reaktivitesindeki farklılık, bir tiyokarbonil grubunun seçici olarak araya konabilmesidir. 80⁰C’de sadece oksoamide grupları LR ile reaksiyon verir, üretan veya ester gruplarıyla reaksiyon olmaz (110⁰ ve 140⁰’de LR ile tiyonlanır). Amide grupları N-Z korunmuş dipeptidlerde seçici olarak tiyonlanır, benzende LR ile reaksiyon sonucu tiyoksopeptid esterleri oluşur (Verim %78-98) [98].



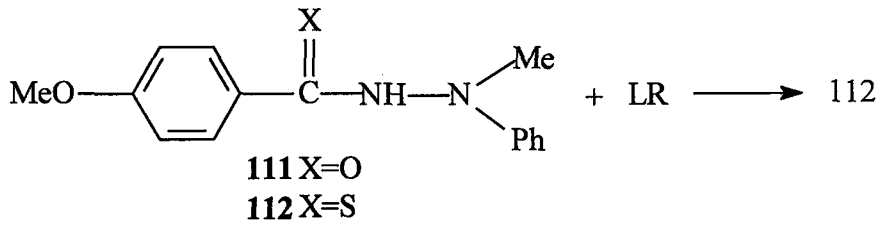
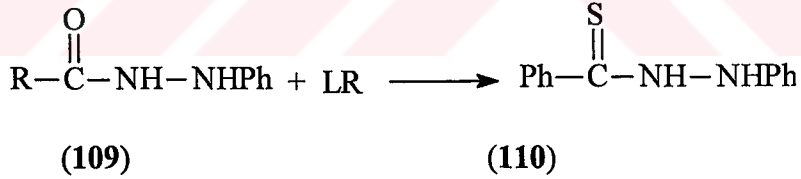
Z=PhCH₂OC(O) a R=R¹=R²=H R³=Et b R=R¹=R²=H R³=CH₂Ph
 c R=R¹=H R²=Me R³=CH₂Ph d R=R¹=H R²=CH₂C(O)OCH₂Ph R³=CH₂Ph
 e R=H R¹+R²=-(CH₂)₃ R³=CH₂Ph f R=Me R¹=R²=H R³=CH₂Ph

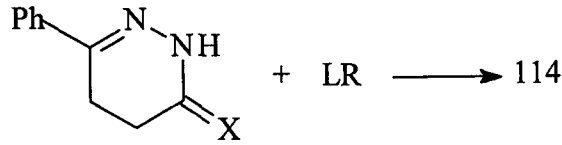
Şekil.2.24. Peptid molekülünün LR ile reaksiyonu

2.1.1.4.Karboksilik asitlerin hidrazid'leri:

Tiyokarboksilik asitlerin hidrazid'lerini elde etmek için çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Buna ditiyokarboksilik asitlerin ve esterlerin reaksiyonu gibi sodyumdiyoformat ve N-tiyobenzoilimidazol de dahildir.

Şekil.2.25'de görüldüğü gibi karboksilik asit hidrazid'in LR ile girişimi sonucu tiyohidrazide oluşur. Benzoik asit fenilhidrazid'in benzende ısıtılmasıyla (110) (%24) oluşur. Diğer karboksilikasit fenilhidrazid'lerinin LR ile reaksiyonu sonucu siklik yapılar elde edilir. Bu reaksiyonda açilhidrazid heterosiklik bileşik oluşturma yeteneğine sahip değildir. Örneğin 4-metoksi-N'-metil-N'-fenilhidrazid (111) ve heterosiklik hidrazid (113) tiyoxo bileşiklerine tiyonlanır.



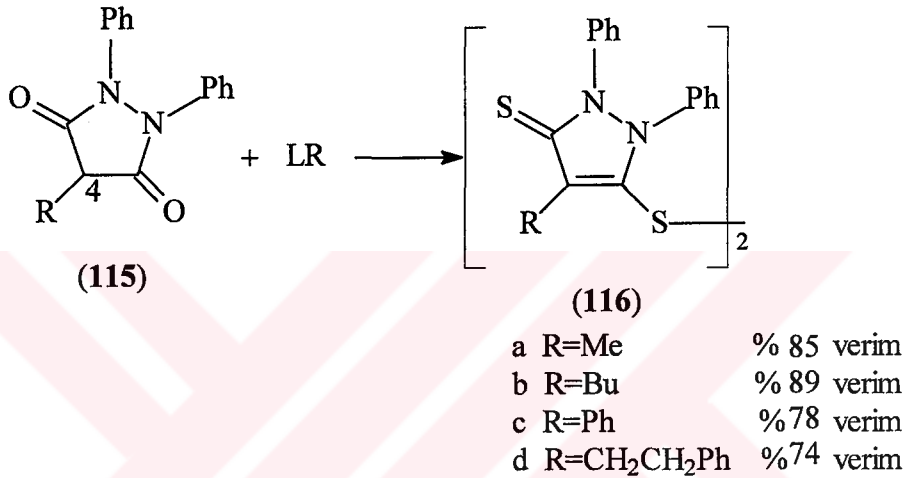


113 X=O

114 X=S

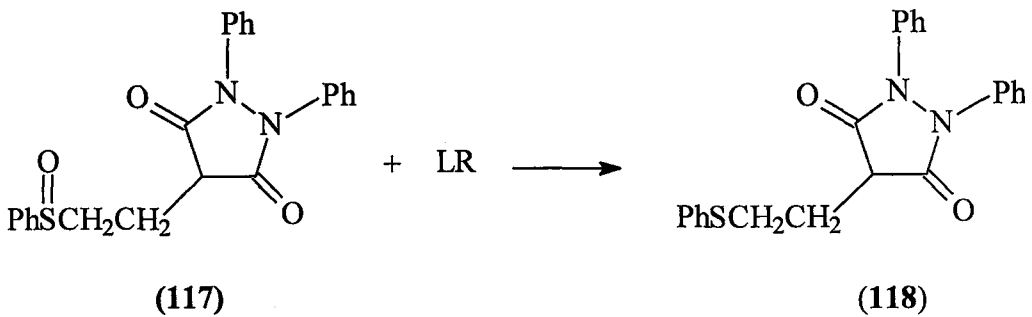
Şekil.2.25. Karboksilik asit hidrazid'in LR ile reaksiyonu

Şekil.2.26'da görüldüğü gibi 3,5-Pyrazolidion'un LR ile reaksiyonundan 3,5-pyrazolidineditiyon yerine 3-pyrazoline-5-tiyonedisülfid (**116**) oluşur [99].



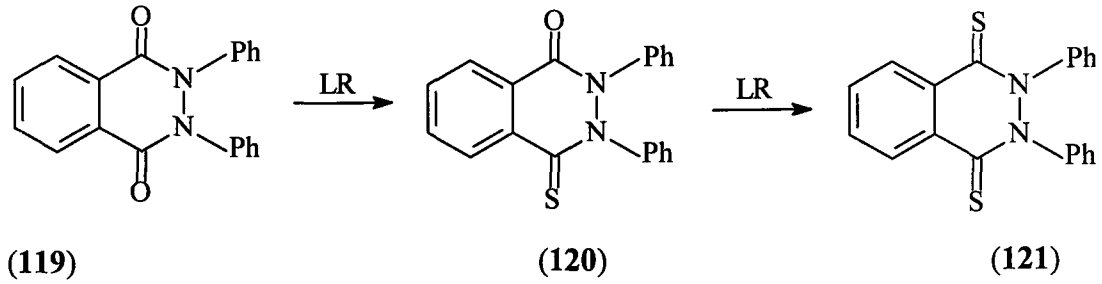
Şekil.2.26. 3,5-Pyrazolidion'un LR ile reaksiyonu

C-4 pozisyonunda substitue olmamış (R=H) veya benzal substitue (R=PhCH=) 1,2-difenil-3,5-pyrazolidinedion LR ile reaksiyon vermekte fakat ürünler karakterize edilememiştir. Eğer C-4 substitüenti bir sülfoksit grup içerirse daha sonra bu sülfoksit indirgenebilir (Şekil.2.27).



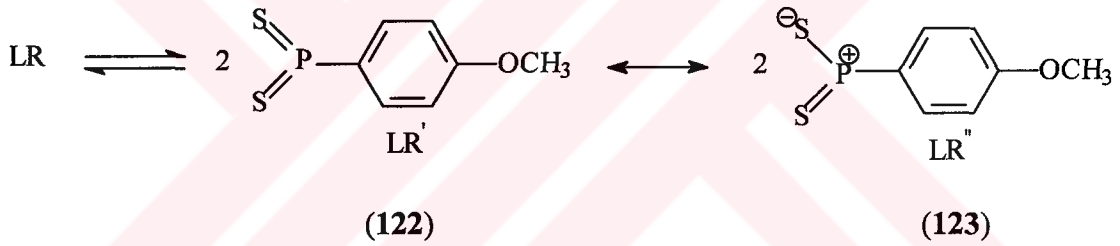
Şekil.2.27. 1,2-difenil-3,5-pyrazolidinedion LR ile reaksiyonu

Şekil.2.28’de görüldüğü gibi 119’un LR ile oranı 1:1 olduğunda 1,4-Phthalazinedione,1-phthalazine-4-tiyon’e (120 %85 verim), oran 2:1 olduğunda 1,4-phthalazineditiyone’a (121 %91 verim) dönüşür [99].



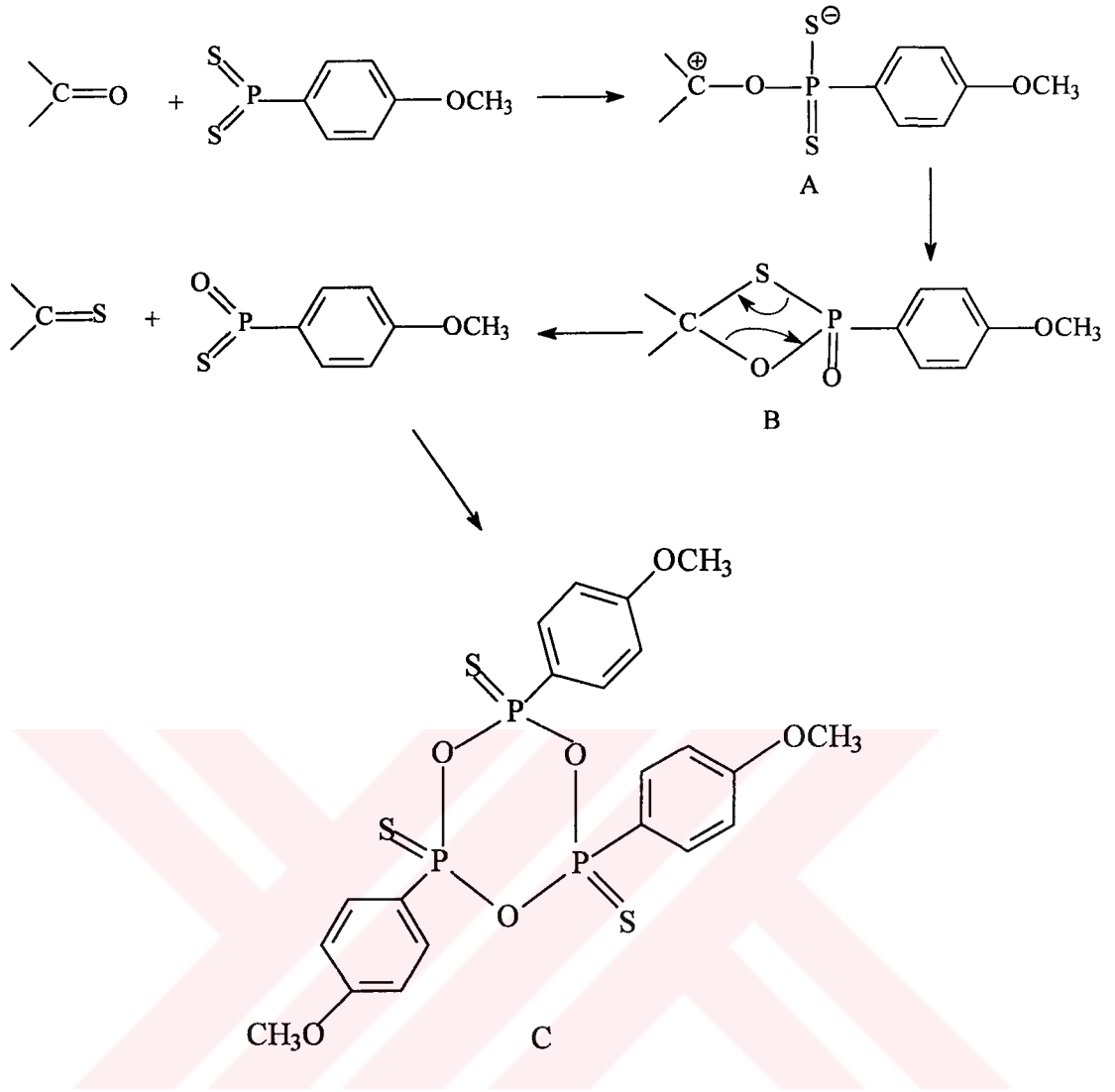
Şekil.2.28.1,4-Phthalazinedion’un LR ile reaksiyonu

Literatürde LR’nin tiyonasyonu mekanizması hakkında bilgi olmamasına rağmen deneysel sonuçlar tiyofosfonilsülfid’in en karakteristik özelliğinin nükleofilik olduğu bulunmuştur. Nötral nükleofil ve LR, betaine formuna dönüştürülür (Şekil.2.29) [100,101]. LR, LR’ [85,88] ve LR’’ [85] formunda yapılar oluşturur.



Şekil.2.29. LR’nin parçalanması

LR $\leftrightarrow$ LR’’ formunda fosfor atomu elektrofildir. Sonuçta bu atoma elektron verici substrat tarafından atak edilir. Şekil.2.30’da gösterildiği gibi ara ürün A’nın oluşumundan sonra tiyoketal siklik yapı B ve tiyokarbonil bileşiği kendi içerisinde dekompose olarak tiyokarbonil bileşiği olan C ürünü oluşur.



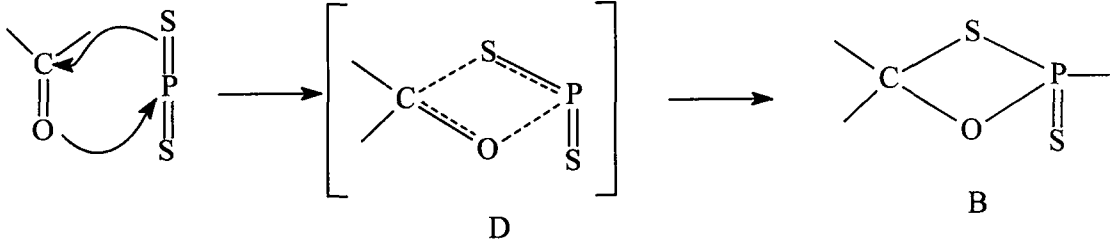
Şekil.2.30. O,S-değişim reaksiyonu

Bu mekanizma fosforditiyoasitlerin O,S-değişim reaksiyonu için önerilene benzerdir. Her iki durumda tiyonasyonun ara adımlarında fosfor atomu koordinasyon sayısını ditiyofosfotta 4' den 5'e ve tiyofosfinsülfite 3'ten 5'e çıkartır.

Fosforditiyo türevlerinin O,S-değişimi iki önemli faktörle belirlenir.

- 1.Fosfor atomunun koordinasyon sayısının değişimiyle bağlantılı kinetik faktör
- 2.P=S (90 kcal/mol) bağı yerine P=O (130 kcal/mol) güçlü bir bağın oluşumunu içeren termodinamik faktör [102]

Şekil.2.31'de gösterildiği gibi fosforditiyoasit türevlerinin tiyonlama planı için diğer bir mekanizma, D geçiş durumu yardımıyla B siklik araürünün oluşmasıdır. P=S grubu ve karbonil grubu arasında kendiliğinden elektron transferi olmaktadır. Bu durum karboksilik oksijen atomlarına ve fosfora bağlanmış substituentlerin elektronik etkisini azaltır.



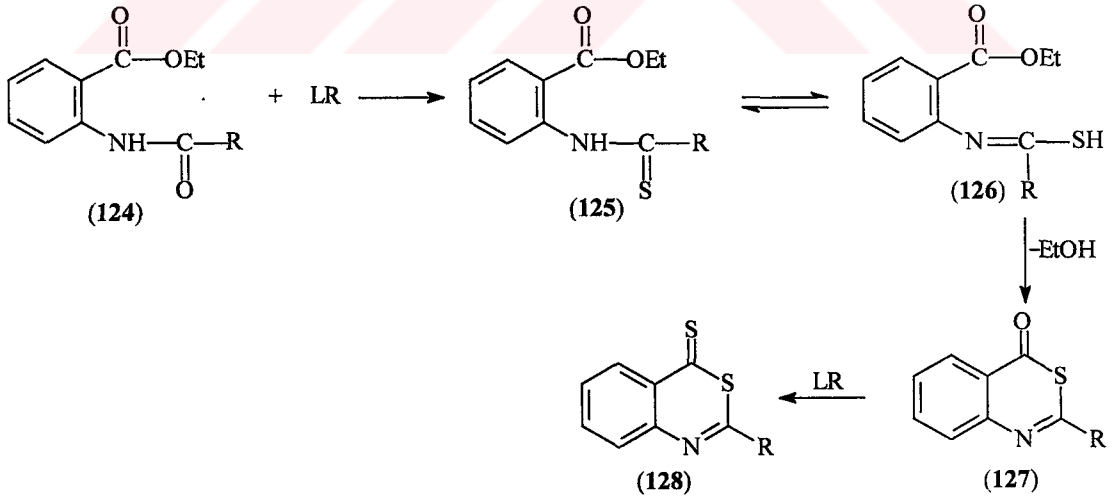
Şekil.2.31. Fosforditiyoasitten siklik araürünün oluşması

LR'nin [2+4] ve [2+3] siklokatılma reaksiyonları çeşitli doymamış sistemlerde mekanizmaya kanıt olarak kullanılır.

2.1.2.Sülfür içeren heterosiklik bileşiklerin sentezi:

O,S-değişim reaksiyonlarında sülfür içeren siklik bileşiklerin oluşumuna örnek olarak oxosiklan ve LR veya trifenilfosfin-thisiyanojen reaksiyonlarıyla karbonil gruplarının tiyonyasyonu sonucu moleküliçi dönüşümler verilebilir. Enetiyolizasyon, organik moleküle bir sülfür atomunun girmesiyle organik tiyokarbonil bileşiklerinin oluşumunu sağlar [103,104].

Enetiyolizasyon sonucu sülfür içeren heterosiklik bileşik oluşur. Şekil.2.32'de gösterildiği gibi Etil-2-açilaminobenzoatın (124) 80°C'de benzende LR ile reaksiyon sonucu heterosiklik (128) bileşik oluşur [105].

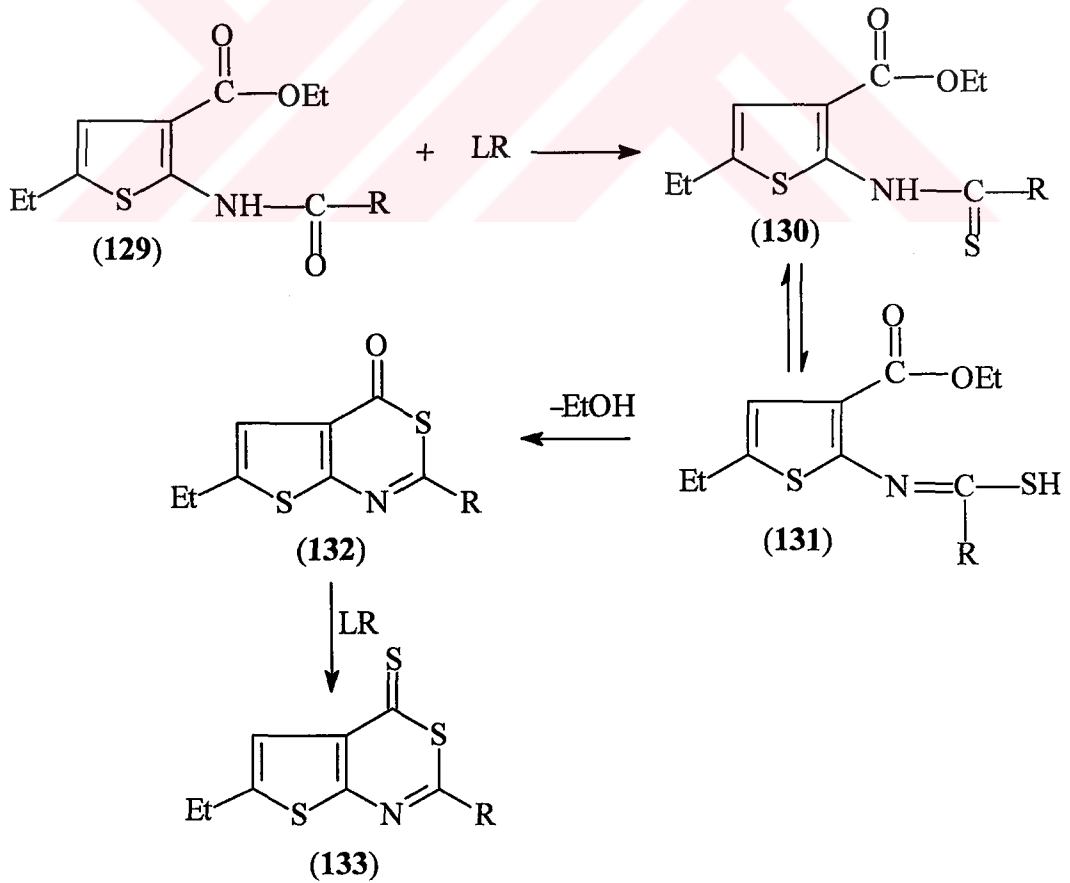


Şekil.2.32. Etil-2-açilaminobenzoatın LR ile reaksiyonu

Tablo.2.1. Etil-2-açilaminobenzoatın LR ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin verimi

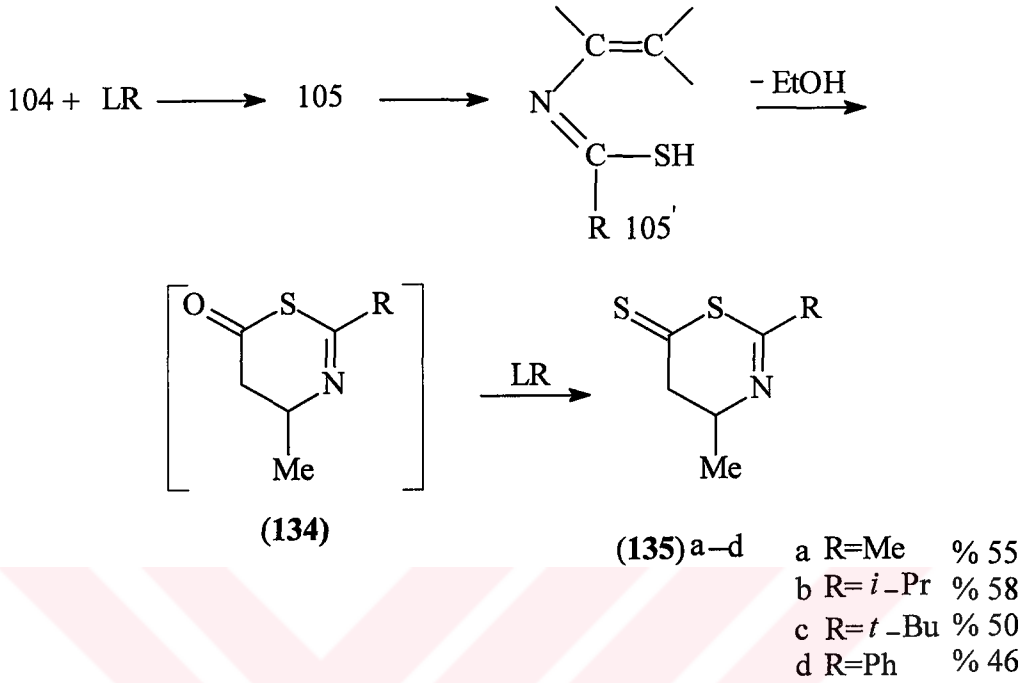
R	Reaksiyon süresi	Verim(%)		
		125	127	128
H	1	98	-	-
Me	5	62	8	16
Et	5	47	7	45
<i>i</i> -Pr	5	44	8	32
<i>t</i> -Bu	72	2	-	96
Ph	10	67	-	30

Şekil.2.33'de gösterildiği gibi 2-açilamino-5-etil-3-tiyofen karboksilatın LR ile reaksiyonu sonucu halka kapama reaksiyonu gözlemlenir [106]. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlıdır.



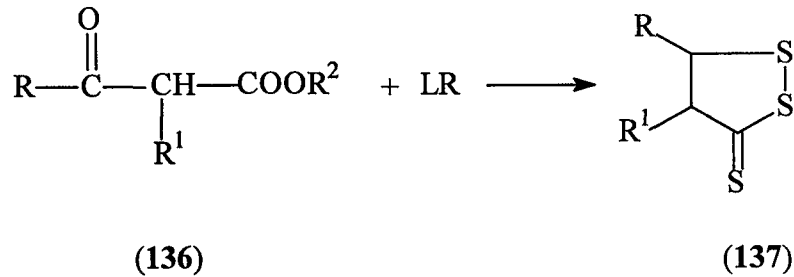
Şekil.2.33. 2-açilamino-5-etil-3-tiyofen karboksilatın LR ile reaksiyonu

Şekil.2.34'de gösterildiği gibi enamin (104) ile LR'nin reaksiyonu sonucu sülfür içeren heterosiklik bir bileşik olan, 2-R,1,3-thiazine-4-tiyon (135) oluşumu enetiyolizasyonla olur [97,107].



Şekil.2.34. Enamin LR ile reaksiyonu

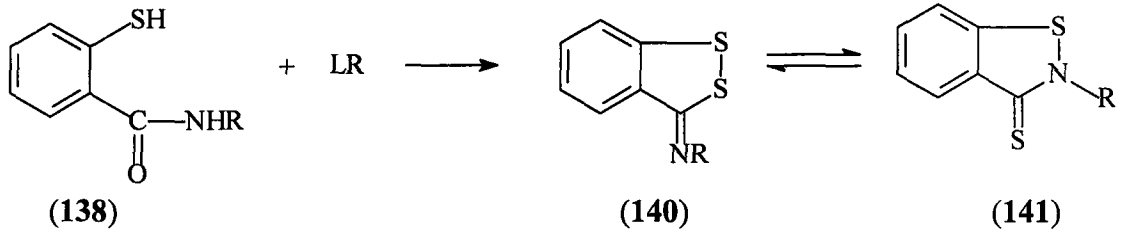
Şekil.2.35.'de görüldüğü gibi substitüe olmamış ve 2-monosubstitüe-3-oxoaçilat'ın 110 °C'de toluende LR ile reaksiyonu sonucu 3H-1,2-dithiol-3-thion (137) oluşur.



Şekil.2.35. Substitüe olmamış ve 2-monosubstitüe-3-oxoaçilat'ın LR ile reaksiyonu

136'nın oluşumuna dair bir mekanizma yoktur. Fakat muhtemelen başlangıç keto grubunun thionasyonunu takiben enethiolizasyon ve siklizasyondur.

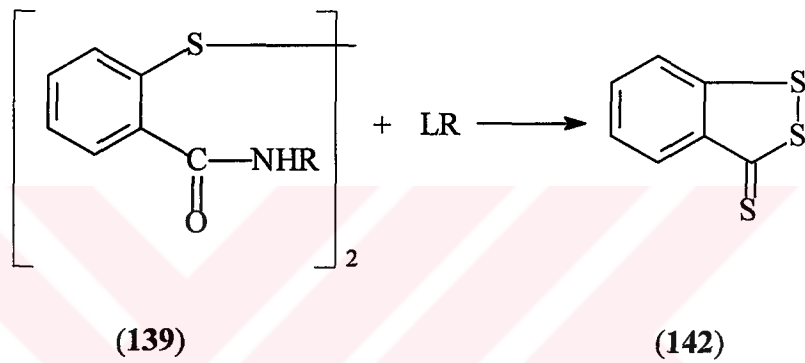
Şekil.2.36'da gösterildiği gibi N-substitüe 2-merkaptobenzamid (138) veya disülfidlerinin (139) LR ile reaksiyonu sonucu 3H-benzoditiyol-3-imin (140) ve 1,2-benzoisothiasol-3(2H)-tiyon (141) karışımı oluşur.



Şekil.2.36. N-substitue 2-merkaptobenzamid veya disülfidlerinin LR ile reaksiyonu

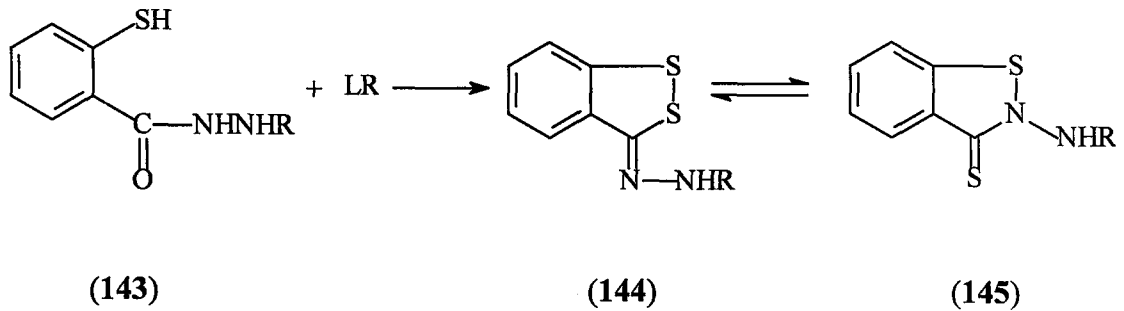
139 $\leftrightarrow$ 140 izomerizasyonu Dimroth düzenlenmesi olarak bilinir [108].

Şekil.2.37’de gösterildiği gibi N,N'-Disubstitue-2-merkaptobenzamide ve bunun disülfidlerinin LR ile reaksiyonu sonucu 3H-benzoditiyol-4-tiyon (142) oluşur.



Şekil.2.37. N,N'-Disubstitue-2-merkaptobenzamide ve disülfidlerinin LR ile Reaksiyonu

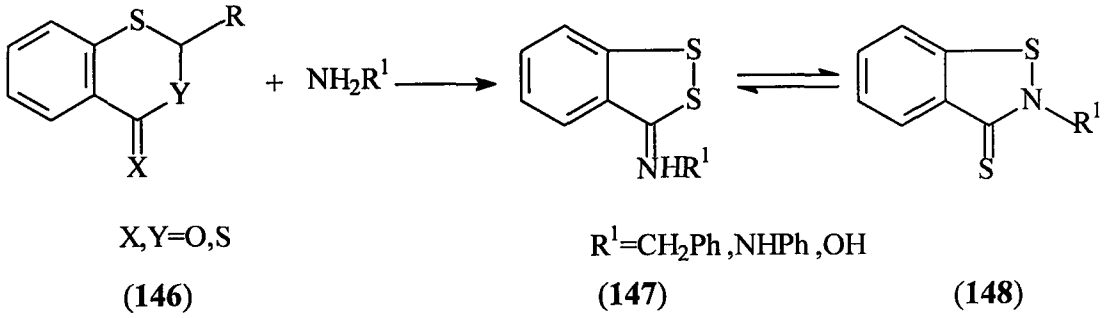
Şekil.2.38’de görüldüğü gibi Dimroth düzenlenmesine 2-merkaptobenzoik asit (143) veya disülfidinin reaksiyonunda dahildir [109]. N-fenilhidrazit’in merkaptobenzoik asiti sadece imidle olur (144).



Şekil.2.38. 2-merkaptobenzoik asit veya disülfidinin LR ile reaksiyonu

Heterosiklikler (140, 141, 144, 145) de silan (146) ile sekonder aminlerin reaksiyonuyla elde edilir (Şekil.2.39). Sülfür içeren heterosiklik bileşikler alifatik ve aromatik karboksilik asitlerin bifonksiyonel türevlerinden oluşturulur. İlk adım

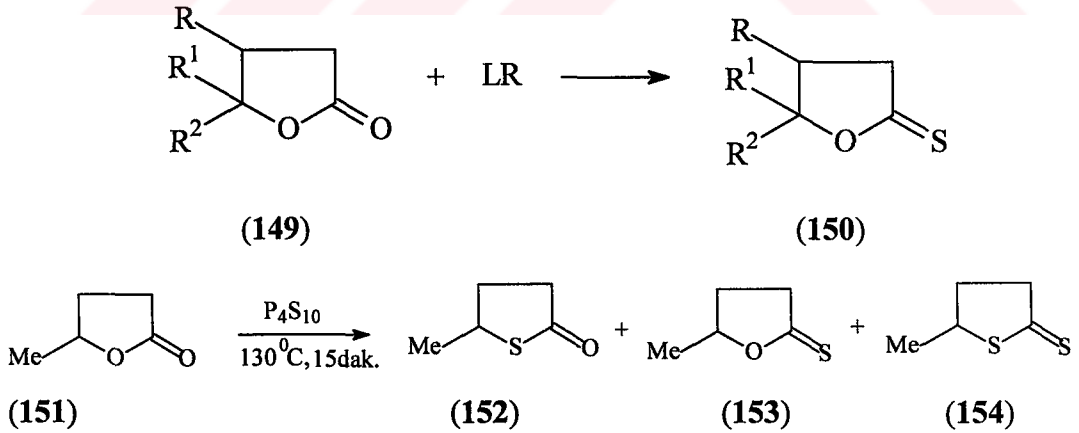
karbonil fonksiyonel grubunun tiyonasyonunu içerir, LR ile oldukça reaktif reaksiyon verir. Bunu takiben thioxo araürünün enetiyolizasyonu ve sonuçta enetiyolmerkapt grubu ile ikinci fonksiyonel grubun molekül içi girişim yapmasıyla heterosiklik bileşikler elde edilir.

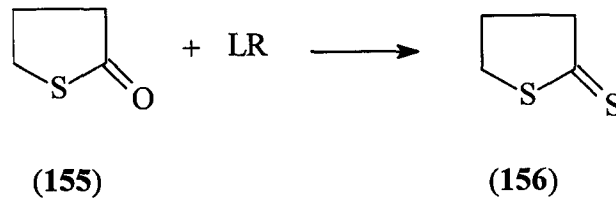


Şekil.2.39. Silan ile sekonder aminlerin reaksiyonu

LR oksijen, sülfür ve nitrojen içeren heterosiklik bileşikleri elde etmek için kullanılan basit bir metoddur. O,S-değişimiyle tiyoxo bileşiklerinin siklizasyonu gerçekleşir.

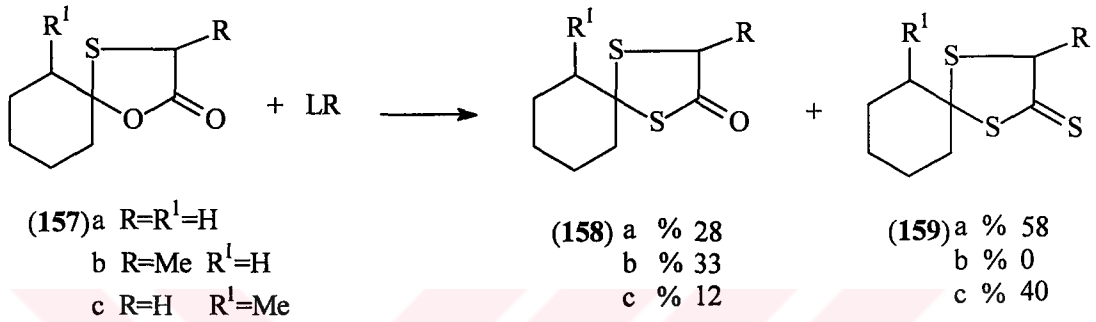
Şekil.2.40'da gösterildiği gibi basit laktonlar (149) LR ile 110 °C toluende veya 120-125 °C de ksilende tiyolaktonlara dönüştürülür (150) [110]. Bunun tersine P₄S₁₀ ile laktonun tiyonasyonu karışıma neden olur, tiyolo (152), tiyono (153) ve ditiyolakton (154) oluşur. Tiyolakton (155) ditiyolaktona (156) dönüştürülür.





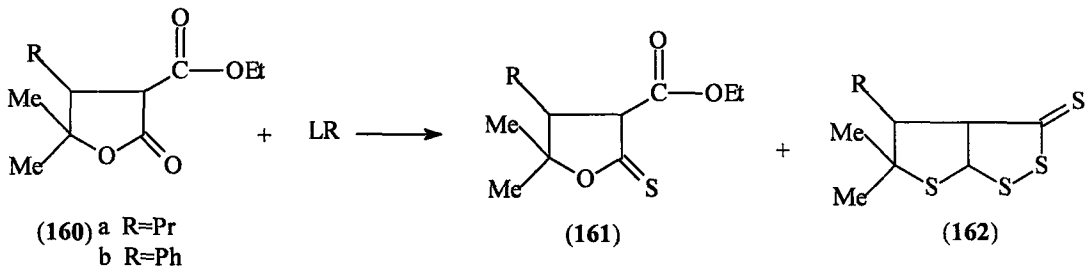
Şekil.2.40. Laktonların LR ve P₄S₁₀ ile reaksiyonu

Şekil.2.41’de gösterildiği gibi spirosikliklaktonun (157) LR ile reaksiyonundan tiyolo (158) ve ditiyolakton (159) oluşur.



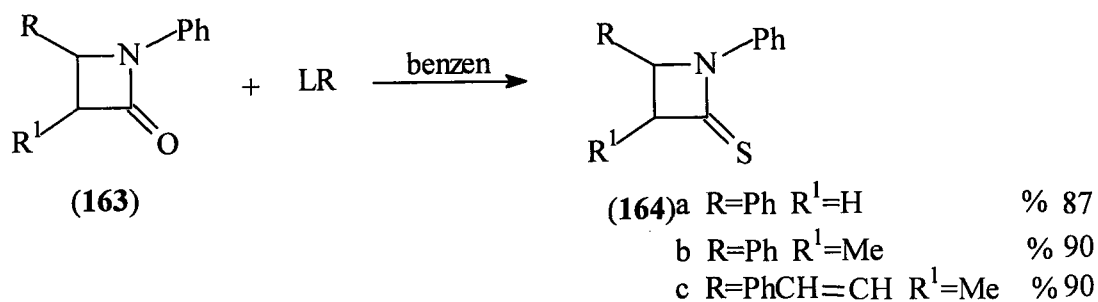
Şekil.2.41. Spirosikliklaktonun LR ile reaksiyonu

Lakton ve esterlerin reaktivitesi arasındaki fark Şekil.2.42’de tetrahidro-2-oxo-3-furankarboksilikasit etilesterinin tiyonasyon reaksiyonunda gösterilmiştir. (160) 110⁰C’de toluende yapılan reaksiyon sonucu tiyonasyon gerçekleşir. (161) ve yan ürün olarak [2,3-c]1,1-ditiole-3-tiyon (162) elde edilir.



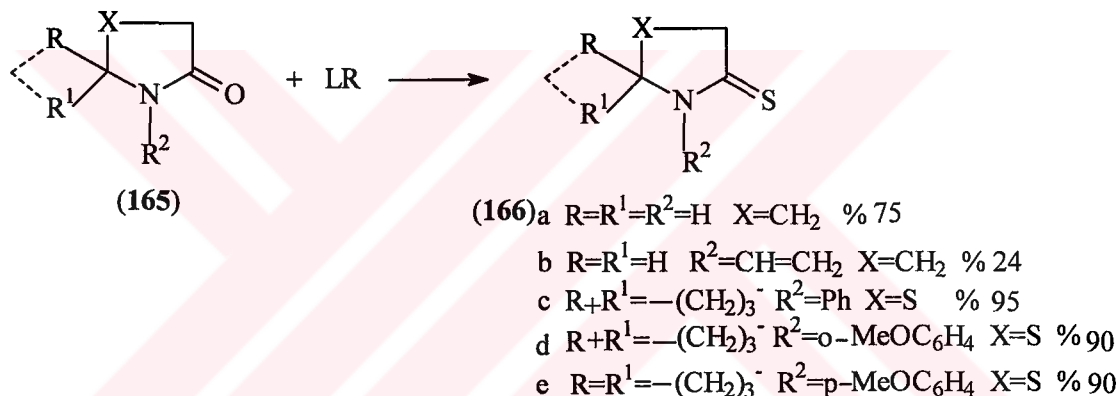
Şekil.2.42. Tetrahidro-2-oxo-3-furankarboksilikasit etilesterinin LR ile reaksiyonu

Laktam, laktondan daha ılımlı şartlarda LR ile thionlanır [111]. Şekil.2.43’de görüldüğü gibi LR ile laktamın 80⁰C’de 2 saat benzende ısıtılması sonucu yüksek verimle β-tiyolaktam elde edilir.



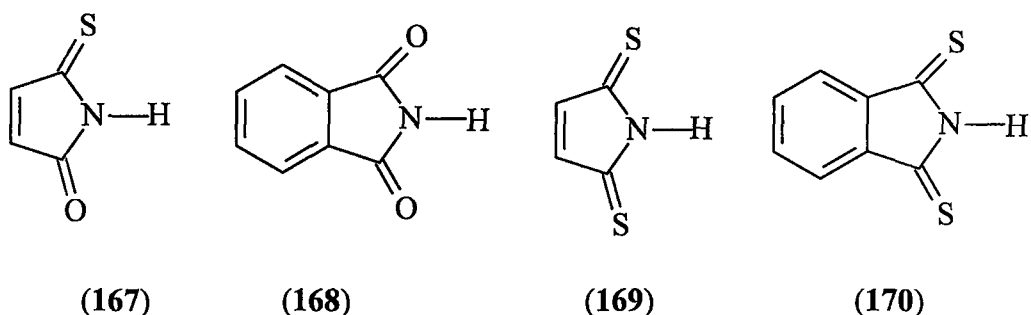
Şekil.2.43. Laktam ile LR reaksiyonu

Şekil.2.44'de gösterildiği gibi beş üyeli laktamlar (165) LR ile reaksiyon sonucu thiolaktamlara (166) dönüşür. Fakat N-vinyl-2-prolidinethione (166b) % 24 verimle elde edilebilmektedir. Çünkü reaksiyon boyunca bu doymamış maddenin polimerizasyonu meydana geldiği bildirilmiştir [111].



Şekil.2.44. Laktamın LR ile reaksiyonu

Mono ve ditiyoxoimide maleik ve ftalikasit imitlerinden elde edilir. Başlangıçta kullanılan reaktiflerin oranı tiyonyasyon ürününün kompozisyonunu etkiler. Şekil.2.45'de gösterildiği gibi İmide:LR oranı 1:0.5 ise monotiyoxoimide (167 ve 168) verimi %70 ve %37 , ditiyo türevlerinde ise (169 ve 170) %19 ve 25 verimle elde edilir.



Şekil.2.45. Monotiyoxoimide ve ditiyo türevleri

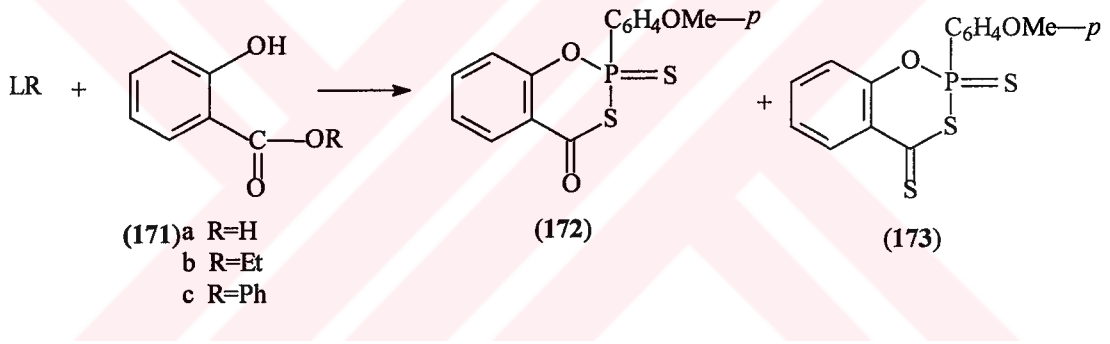
2.1.3. Sülfür ve Fosfor içeren heterosiklik bileşiklerin sentezi:

LR ile fosfa ve tiyafosfasiklan oluşumu:

1. Substratın proton veren fonksiyonel gruplarının etkisiyle LR'nin ditiyafosfotan zincirinin açılması
2. Siklo katılma reaksiyonları
3. Organik siklik karbonil bileşiklerinin LR ile girişim yapması

Reaksiyon ilk olarak p-metoksifenilditiyofosfonik asit türevlerinin oluşumuyla başlar. En önemli özelliklerden birisi hidrojenin P-S ile reaksiyona girerek P-SH oluşturmaları ve ikinci olarak siklizasyonun meydana gelmesidir.

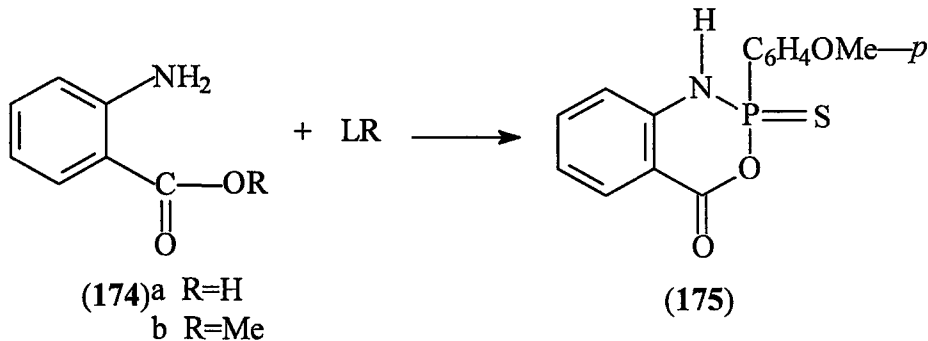
Fosfor, sulfur ve nitrojen içeren heterosiklik serisi salisilik asit türevlerine bağlı olarak elde edilir. Şekil.2.46'da gösterildiği gibi salisilik asit LR ile 110⁰C'de 2-3 saat ısıtılırsa iki heterosiklik bileşik oluşur. Bunlar, 2-(p-methoxyphenyl)-4H-1,3,2-benzoathiaphosphorin-4-on-2-sülfid (172, %72) ve bunun thioxo analogudur (173).

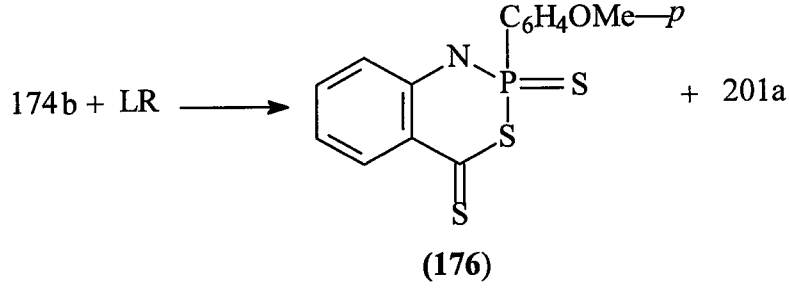


Şekil.2.46 Salisilik asitin LR ile reaksiyonu

Daha yüksek reaksiyon sıcaklığında (ksilen 140⁰) sadece 172 oluşur.

2-Aminobenzoik asit (174a) LR ile reaksiyonunda O,S değişimi olmaksızın 1,2-dihidro-2-(p-metoksifenil)-4H-1,3,2-benzooxofosforin-4-one (175) %50 verimle elde edilir (Şekil.2.47).

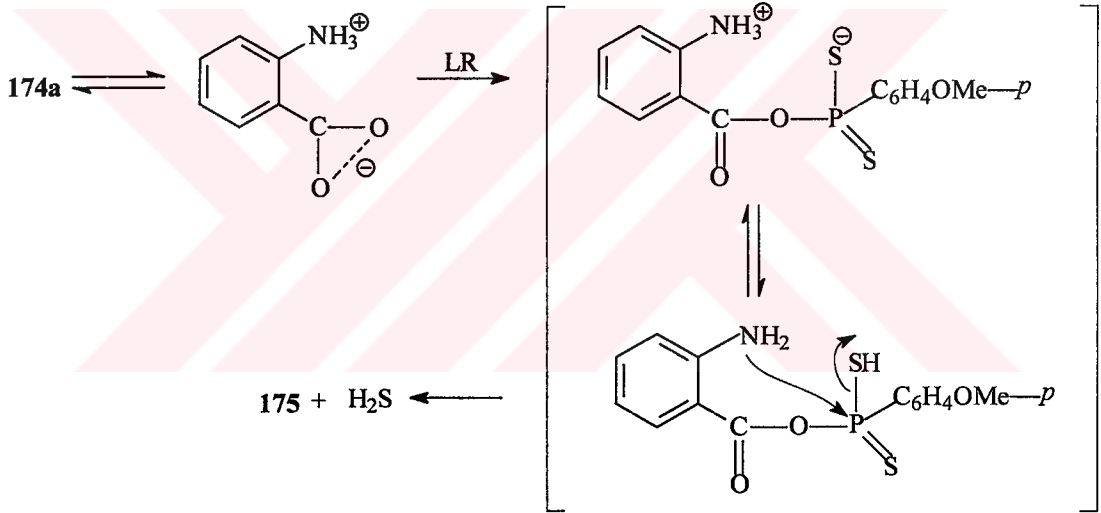




Şekil.2.47. 2-Aminobenzoik asit ve Metil-2-aminobenzoate'ın LR ile reaksiyonu

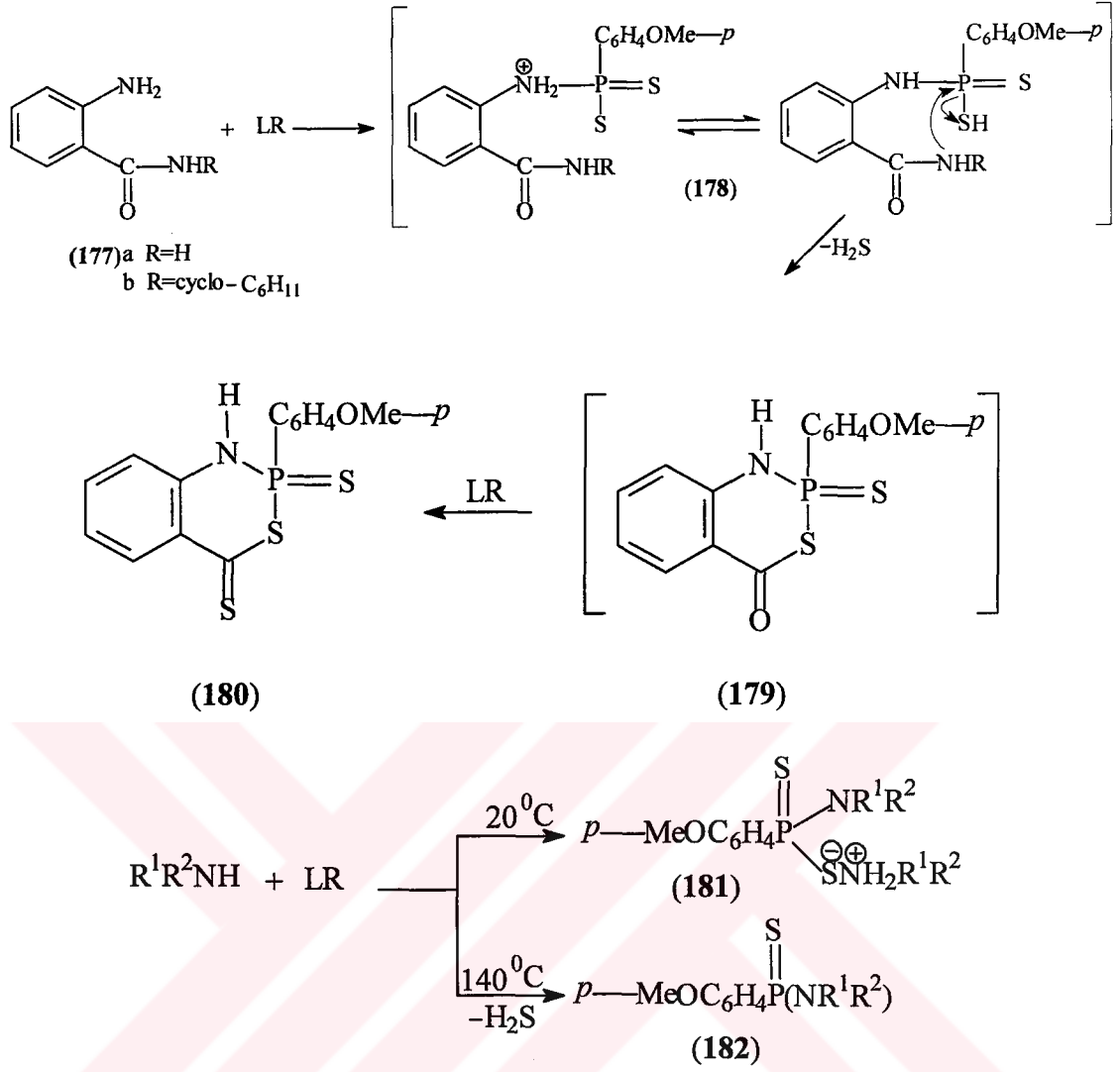
Metil-2-aminobenzoate (174b) 140⁰C'de ksilende LR ile reaksiyonu sonucu, (175) heterosiklik bileşik (%10) ve 201a (%31) oluşur [112].

Aminobenzoikasit LR ile zwitterionic formunda (174a) reaksiyon verir. Karboksilat anyonunun LR'nin fosfor atomuyla nükleofilik girişi sonucu moleküli aminasyon meydana gelir (Şekil.2.48). (175) Fosforinan ve H₂S oluşur [112].



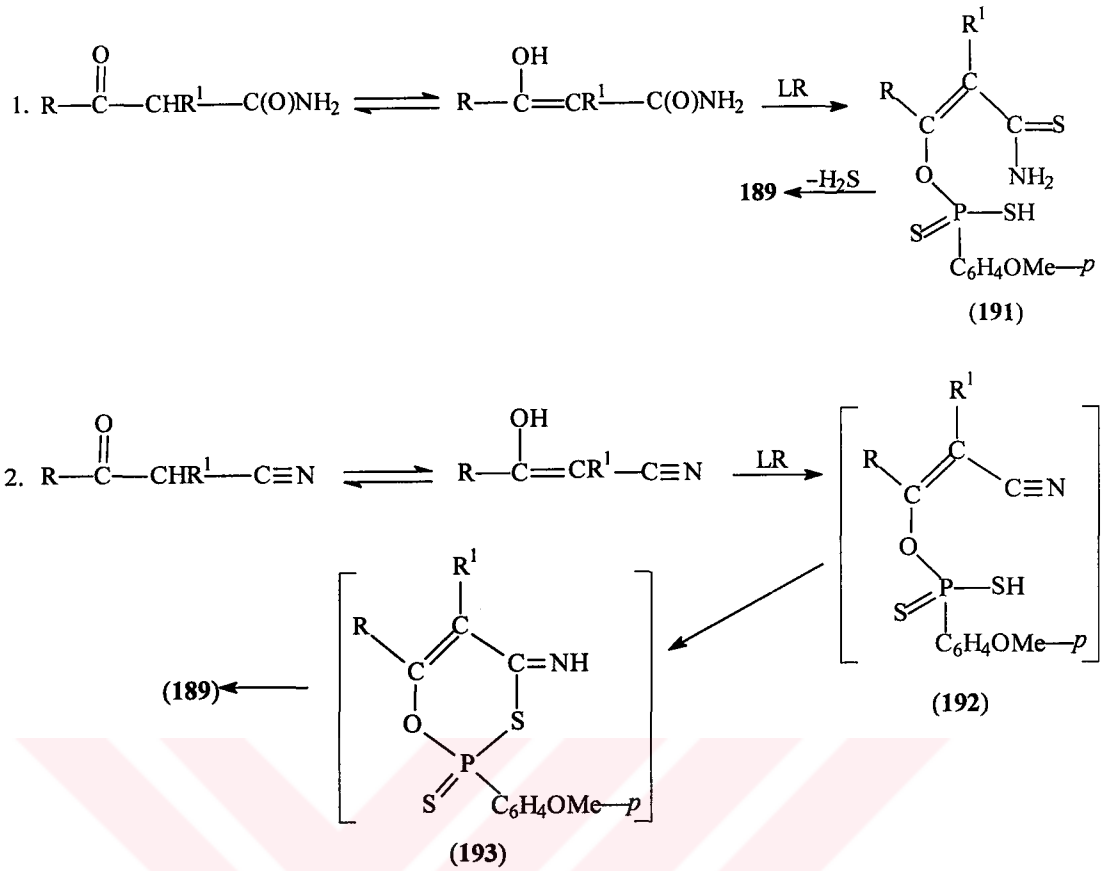
Şekil.2.48. Moleküli aminasyon reaksiyonu

Şekil.2.49'da gösterildiği gibi 2-aminobenzamide (177) ile LR'nin reaksiyonu sonucu betaine yapısından 2,3-dihidro-2-(p-metoksifenil)-1,3,2-benzodiazafosforin-4(1H)-tiyon-2-sülfit (180) elde edilir. Nükleofilik aminler ile LR'nin reaksiyonu sonucu, ılımlı şartlarda amonyum tuzları (181), yüksek sıcaklıklarda p-metoksifeniltiyofosfonikasitdiamine oluşur (182).



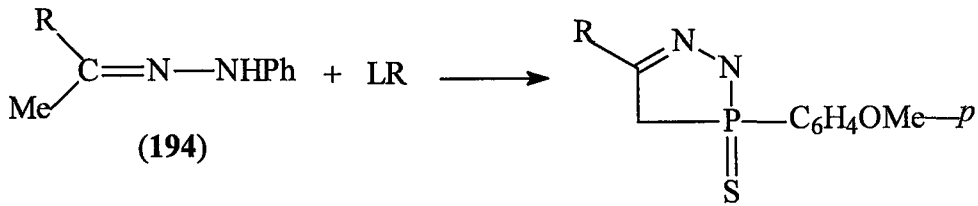
Şekil.2.49. Aminlerin LR ile reaksiyonu

Şekil.2.50’de gösterildiği gibi N-fenilhidrazit karbosilikasitin LR ile benzende kaynatılması sonucu 2,3-dihidro-1,3,4,2-tiyadiazofosfol (184) elde edilir [113]. 183 iki yoldan elde edilir a) Tiyonasyon ürünü LR’nin tiyofosforil merkezine atak ederek betaine formunu oluşturarak, H₂S çıkışıyla siklizasyon meydana gelmesi. b) LR’nin P=S kısmının N-aril nitrojen atomuna atak ederek betaine (186) oluşturmasıdır. 185’in kendiliğinden dönüşümüyle 183 elde edilir. Halkalı yapı, araürünün dehidrojenasyonu ile gerçekleştirilir.



Şekil.2.52. 4H-1,3,2-oxofosforinin oluşumu

Asiklik hidrazon ve siklik ketonun LR ile reaksiyonu sonucu Δ^5 -diazofosfolen elde edilir. Şekil.2.53’de gösterildiği gibi asiklik ketonun fenilhidrazonunun benzende 50-80⁰ de LR ile reaksiyonu sonucu Δ^5 -diazofosfolen (195) yüksek bir verimle elde edilir [115].

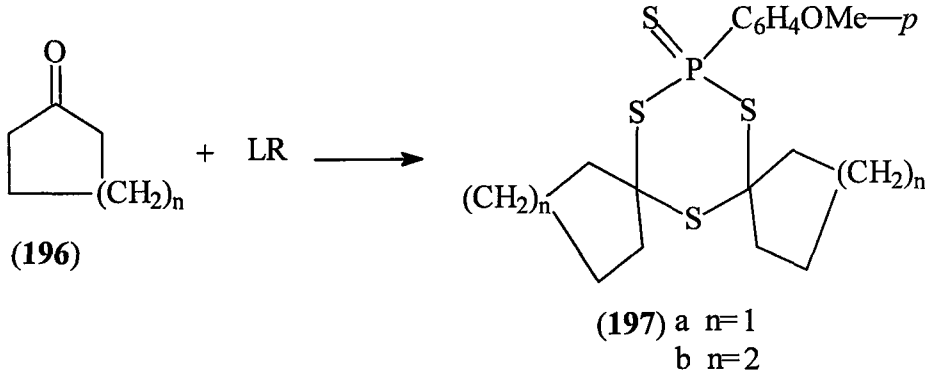


(195)

a R=Me	%	58
b R=Et	%	83
c R=Pr	%	85
d R=i Pr	%	70
e R=t Bu	%	70
f R=Ph	%	69
g R=CH ₂ Ph	%	64

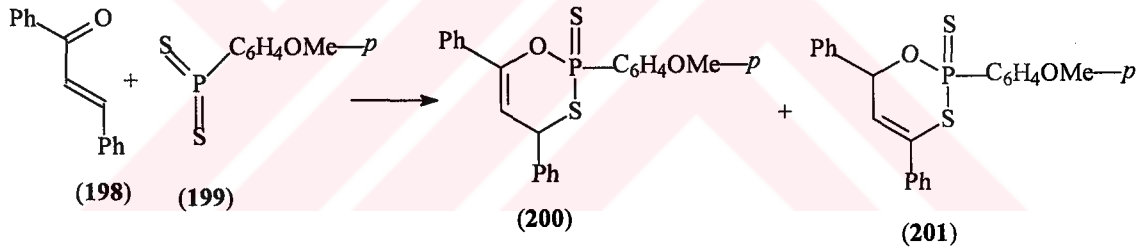
Şekil.2.53 Asiklik ketonun LR ile reaksiyonu

Siklopentanon ve siklohegzanon LR ile girişimi sonucu O,S değişimiyle tiyoketon ve bunun trimeri oluşur [85]. şekil.2.54’de gösterildiği gibi benzen ile reaksiyonda %50-60 verimle tritiyafosforinan (197) elde edilir.



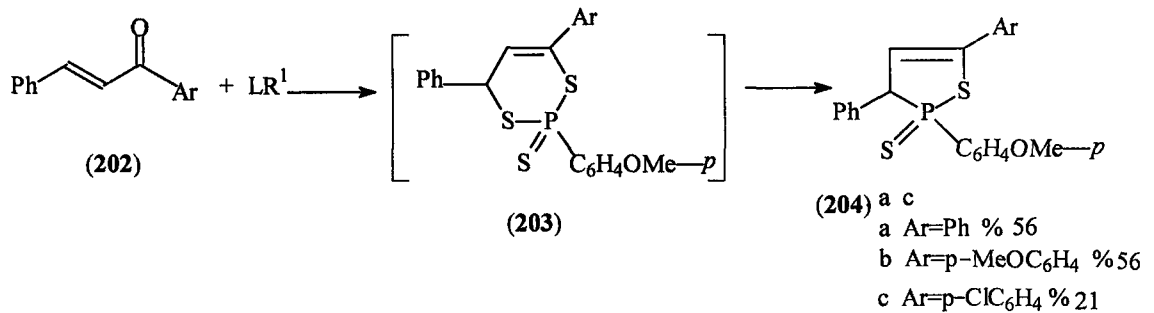
şekil.2.54 Siklopentanon LR ile reaksiyonu

şekil.2.55’de gösterildiği gibi LR’ ile alkon’un oda sıcaklığında asetonitrilde reaksiyonu izomer karışımlarının oluşmasına neden olur [85] (200 ve 201 % 82 verimle).



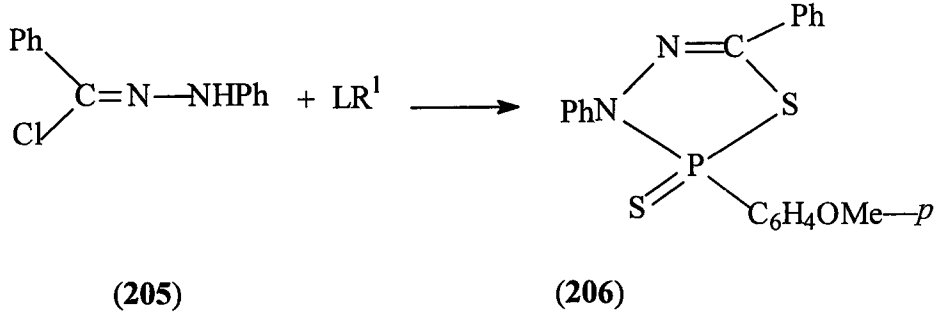
şekil.2.55. LR’ ile alkon’un reaksiyonu

şekil.2.56’da gösterildiği gibi kuvvetli şartlar altında (ksilende yarım saat) alkon ve 2 katı LR kararlı olmayan (203) rnn oluşturarak tiyafosfalene (204)’a dönüşür [88].



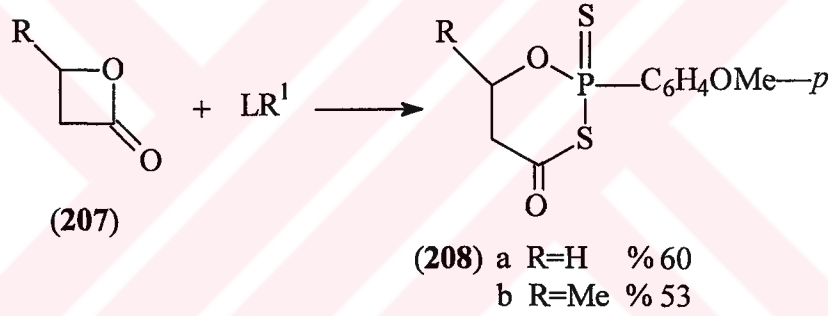
şekil.2.56. alkon ve LR’nin reaksiyonu

Şekil.2.57’de gösterildiği gibi Benzofenilhidrazoniklorid (205) ile LR’nin benzende 20 saat reaksiyonu sonucu 1,3,4,2-thiazofosfolen-2-tiyone (206) elde edilir [116].



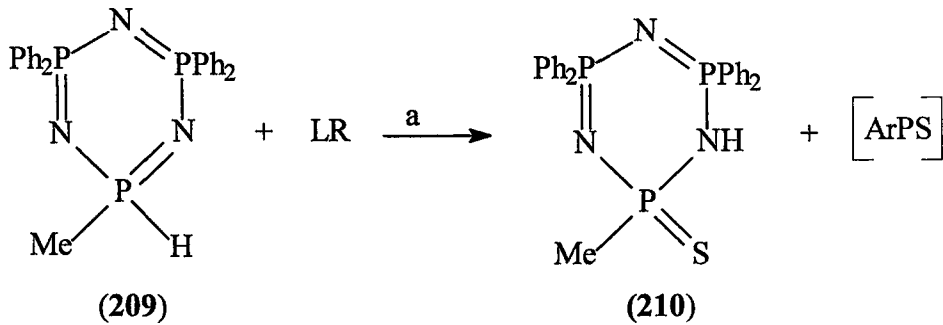
Şekil.2.57. Benzofenilhidrazoniklorid’in LR ile reaksiyonu

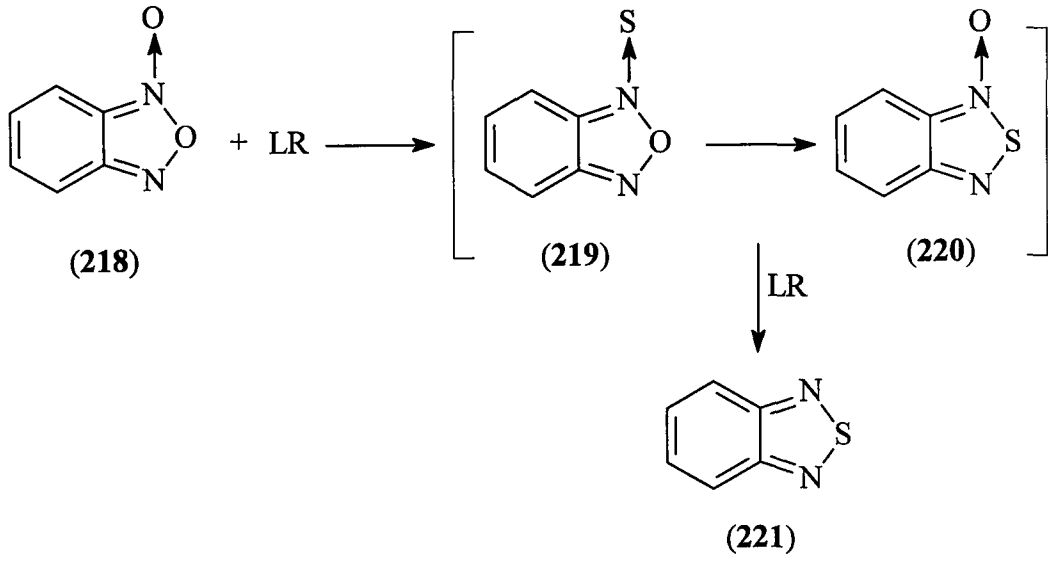
Şekil.2.58’de gösterildiği gibi β-Propiyolakton ve 3-metil analogu (207 a,b) LR ile toluende kaynatıldığı zaman 2-(p-metoksifenil)-1,3,2-oxatiyofosforin-4-on-2-sülfid (208) elde edilir [117].



Şekil.2.58. β-Propiyolakton ve 3-metil analogunun LR ile reaksiyonu

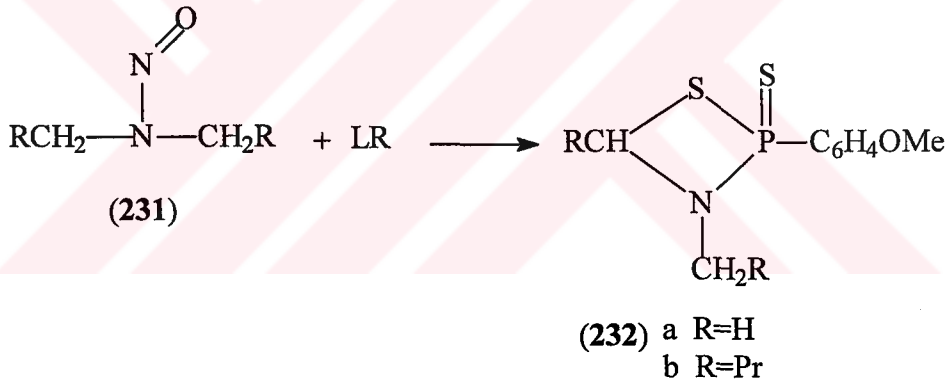
Şekil.2.59’da gösterildiği gibi siklofosfozen zincirinin (209) LR ile reaksiyonunda, a yolunda tiyonlanma sonucu (210) ürünü oluşur. b yolunda anisiltiyofosforil grubunun fosfazen zincirine girmesiyle p-anisilsiklofosfozen (211) oluşur.





Şekil.2.62. Nitrosobileşiği ile LR reaksiyonu

Şekil.2.63’de gösterildiği gibi alifatik N-nitrosoamin (231) LR ile 80⁰’de ısıtıldığı zaman (232a) ve 100 ⁰C ’de (233b) oluşur.



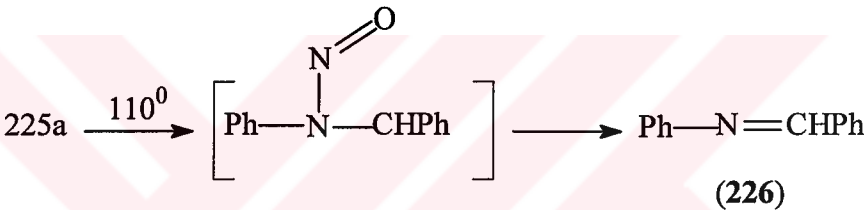
Şekil.2.63. Alifatik N-nitrosoamin ile LR reaksiyonu

Aromatik N-nitroso bileşikleri daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyar, 110 ⁰C ’de ve 120 ⁰C’de değişik sonuçlar elde edilir. Şekil.2.64’de gösterildiği gibi heriki durumda LR ile girişim sonucu fosforlu heterosiklik-1,3,2-tiyafosfozol oluşur [119,120].

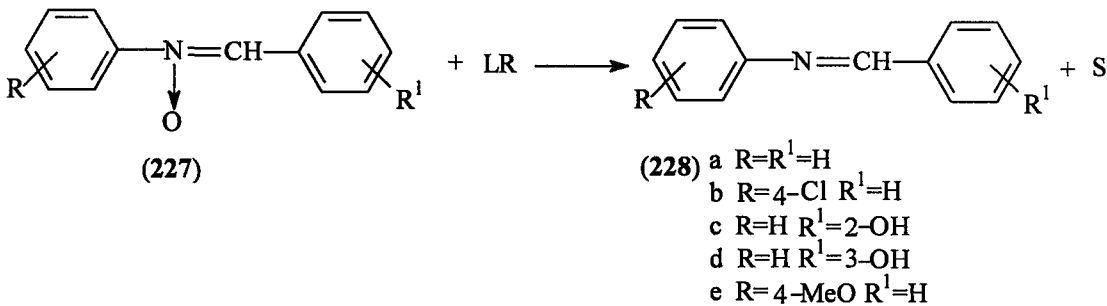


(225) a R=Ph
b R=Pr

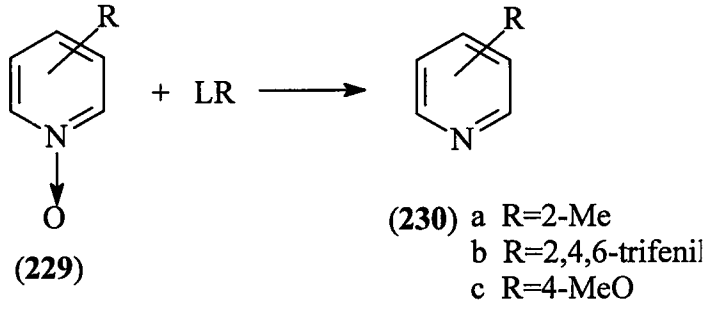
LR monomerinin katılımıyla zincir oluşum prosesini içeren HNO eliminasyonu ve Şekil.2.65’da gösterildiği gibi benzal-anilin (**226**) gibi araürünlerin oluşumu oldukça ilginçtir.



Şekil.2.66'da gösterildiği gibi Nitron (**227**) ve pridinN-oksit (**229**) LR ile deoksijenlenir.

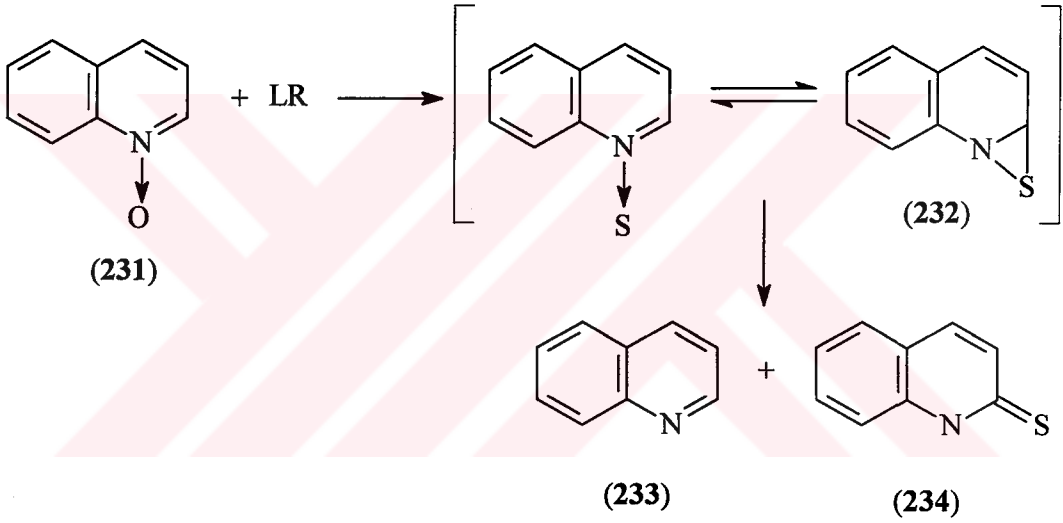


İlimlı şartlar altında deoksijenasyon, aromatik zincirdeki hidroksil gruplarını etkilemez, fakat anils'in veriminin düşük olması fenolik artık ile LR'nin yan reaksiyonuyla ilişkili değildir. N-oksit (**229**)'dan yüksek verimle pridin (**230**) elde edilir.



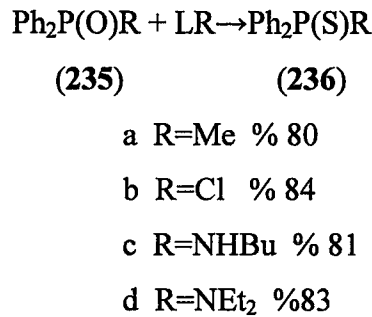
Şekil.2.66. Nitron ve pridinN-oksitin LR ile reaksiyonu

Şekil.2.67’de gösterildiği gibi Qinoline N-oksit (231) ile LR’nin reaksiyonunda tiyonitroso araürünün oluştuğu görülmektedir. 25C⁰’de 4 saat % 80 verimle quoline (233) ve quinoline-2-tiyone (234) elde edilir.



Şekil.2.67. Qinoline N-oksit ile LR’nin reaksiyonu

Karbonil substrat serisinde, Şekil.2.68’de gösterildiği gibi P=O sisteminde O $\rightarrow$ S değişimi, fosforil oksijeninin nükleofilliğinin artmasıyla artar. Fosfinat (275)> fosfonat (277)> fosfat (279) şeklinde gerçekleşir.



e R=OC₆H₄NO₂-p %66



(237)

(238)

a R=Me R¹=R²=OPh %81

b R=Ph R¹=R²=OBu %60

c R=Et R¹=R²=OEt %83

d R=Ph R¹=OPh R²=NHBu %77

e R=Ph R¹=R²=NHBu %70



(239)

(240)

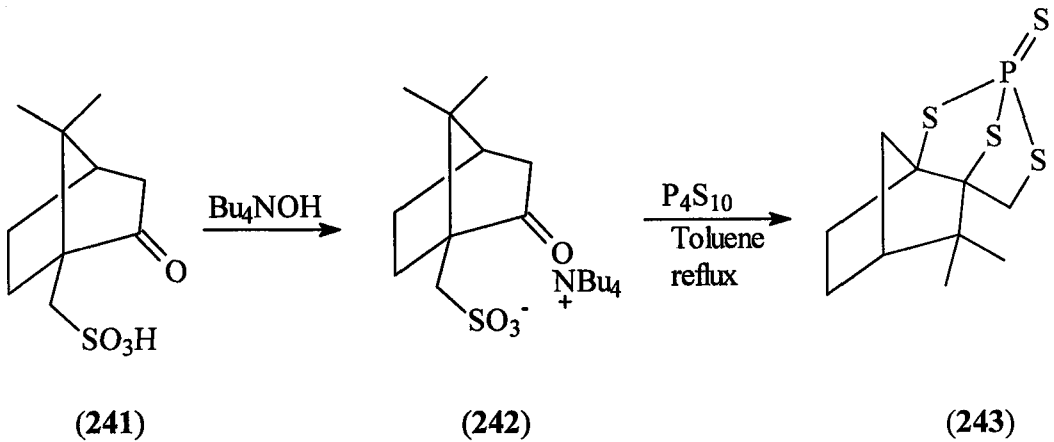
a R=R¹=OEt %61

b R=OPh R¹=NHBu %75

Şekil.2.68. P=O sisteminde O→S değişimi

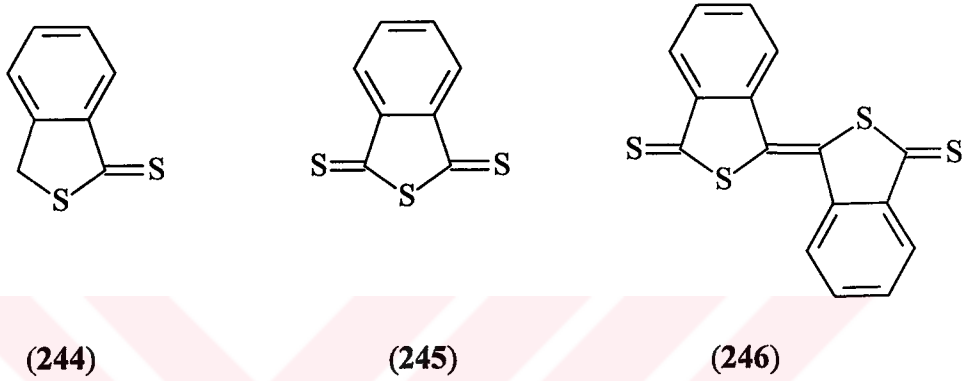
2.2. Fosfor pentasülfid:

Asimetrik sentezlerde tiyol, sülfid ve sülfoksit gibi sülfür türevleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil.2.69'da gösterildiği gibi Kamforsülfonik asit'in (231) Bu₄NOH ile reaksiyonu sonucu tuz (242) elde edilir. Bu tuzun P₄S₁₀ ile reaksiyonuyla madde %74 verimle (243) elde edilir [121].

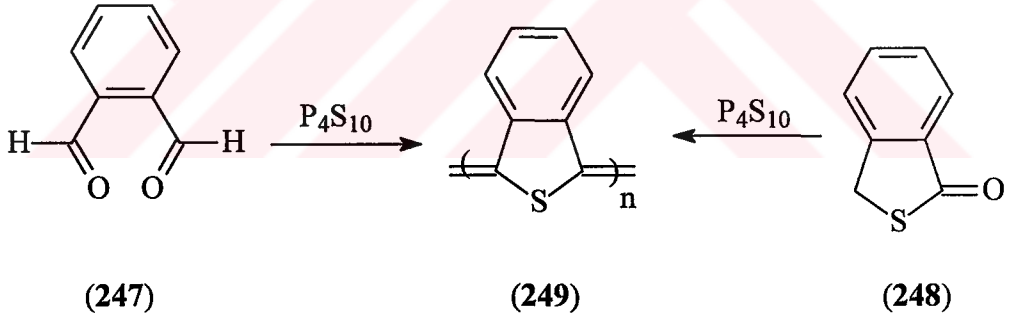


Şekil.2.69. Kamforsülfonik asit'in P₄S₁₀ ile reaksiyonu

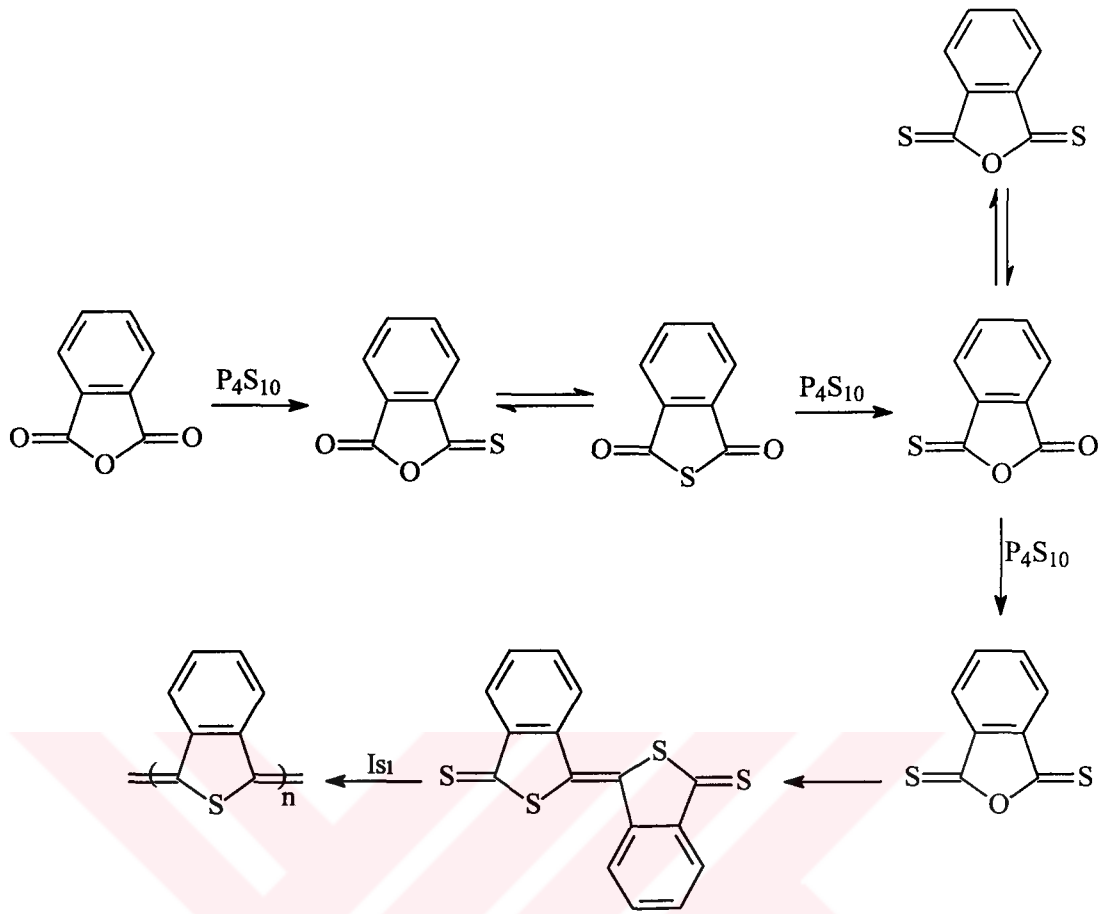
Oksijen içeren heterosiklik bileşikler örneğin (tiyo)lakton ve (tiyo)anhidritler bir tiyonlama reaktifi örneğin P_4S_{10} veya LR olmadan polimerleşemezler [122]. Şekil.2.71’de gösterildiği gibi phthalide ve phthalic anhidritin P_4S_{10} reaksiyonuyla PITN (249) elde edilir [123]. Şekil.2.70’de gösterildiği gibi tamamen tiyonlanmış (244), (245), (246) gibi ara ürünlerin tiyonlama reaktifi olmadan polimerleştirilmesi mümkündür [122]. O, S değişimi sonucu oluşan ve Şekil.2.72’de gösterilen maddeler birbirinin izomeri şeklinde bulunur [124].



Şekil.2.70. Tiyonlanmış ara ürünler

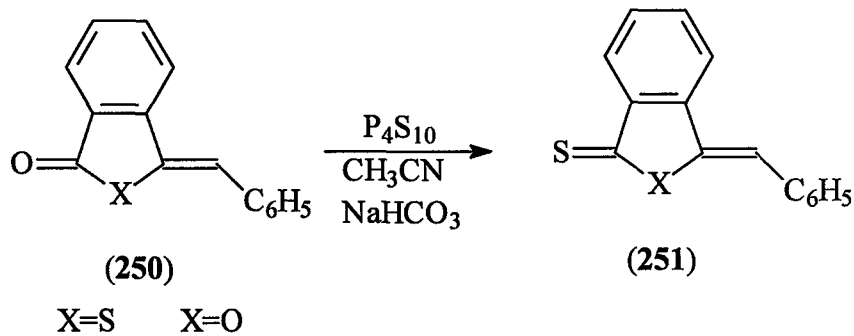


Şekil. 2.71. Fthalalit ve ftalik anhidritin P_4S_{10} reaksiyonu



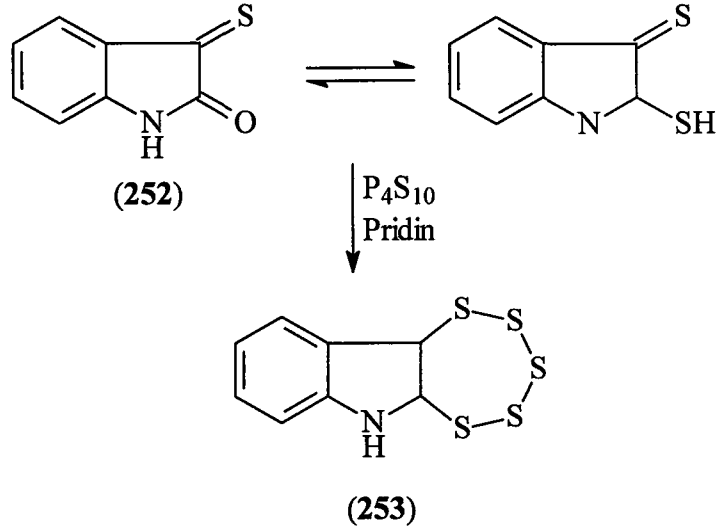
Şekil.2.72. O, S değişim reaksiyonu

Şekil.2.73’de gösterildiği gibi benzilidene-2-tiyophthalide (**260**) ve P_4S_{10} ile Scheener metodunu kullanarak benzilideneditiyophthalide (**261**) elde edilir [125].



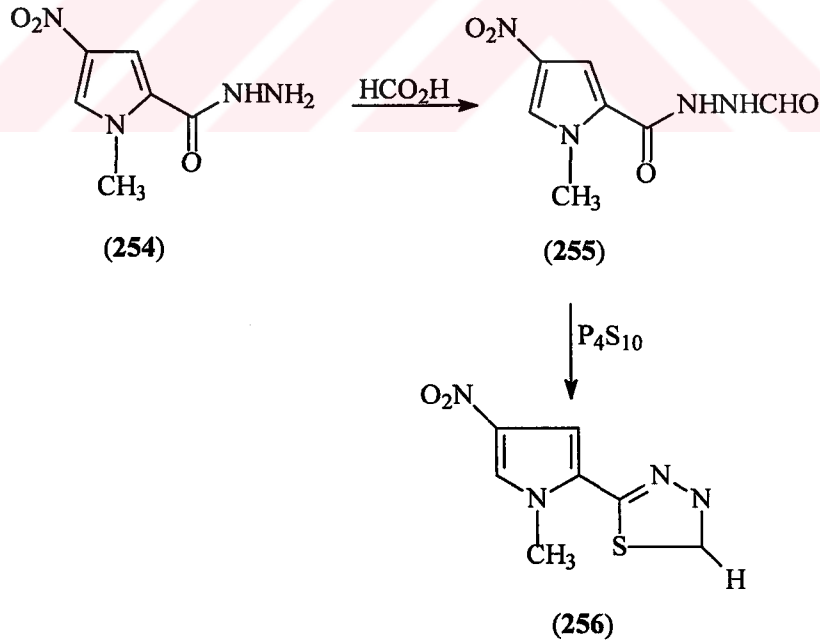
Şekil.2.73. Benzilideneditiyophthalide eldesi

Şekil.2.74’de gösterildiği gibi isatin (**252**) (veya tautomeri) pridin içerisinde P_4S_{10} ile kaynatılır. Reaksiyon sonunda sarı parlak kristalli penta thiepino[6,7-b]indole (**253**) %7 verimle elde edilir [126].



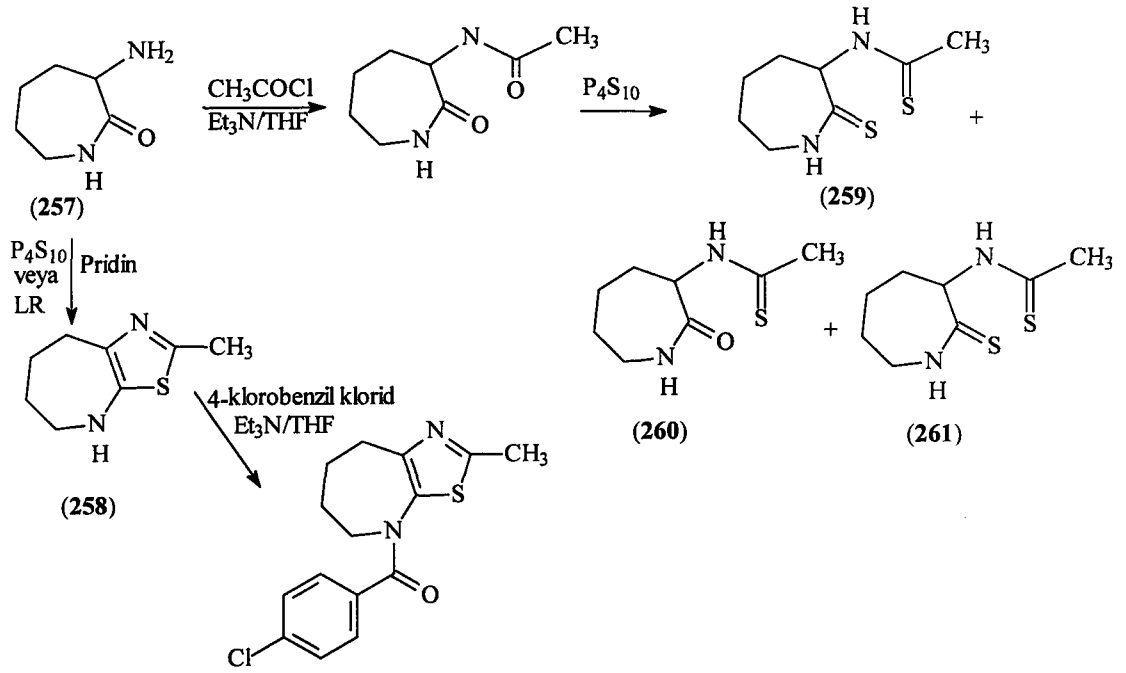
Şekil.2.74. Penta thiepino[6,7-b]indole eldesi

Nitroimidazole gibi maddeler biyolojik öneme sahiptir. Şekil.2.75’de gösterildiği gibi 1-Methyl-4-nitropirol-2-karboksilik asit hidrazite’in (254) formik asitte kaynatılması sonucu 1-(1-metil-4-nitropirol-2-karbonil)-2-(formil)-hidrazin (255) yüksek verimle elde edilir. P_4S_{10} ile (255)’nin kaynatılması sonucu % 40 verimle 1-Metil-2-(1,3,4-tiyadizaol-2-yl)-4-nitropirol (256) elde edilir [127].



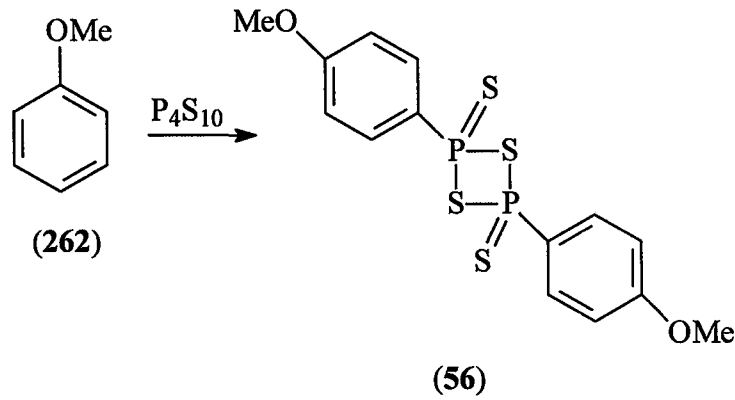
Şekil.2.75. 1-Metil-2-(1,3,4-tiyadizaol-2-yl)-4-nitropirol eldesi

Şekil.2.76’da gösterildiği gibi 5-aminotiyazole türevli heterosiklik bileşiklerin sentez aşamalarında LR veya P_4S_{10} kullanılır [128].



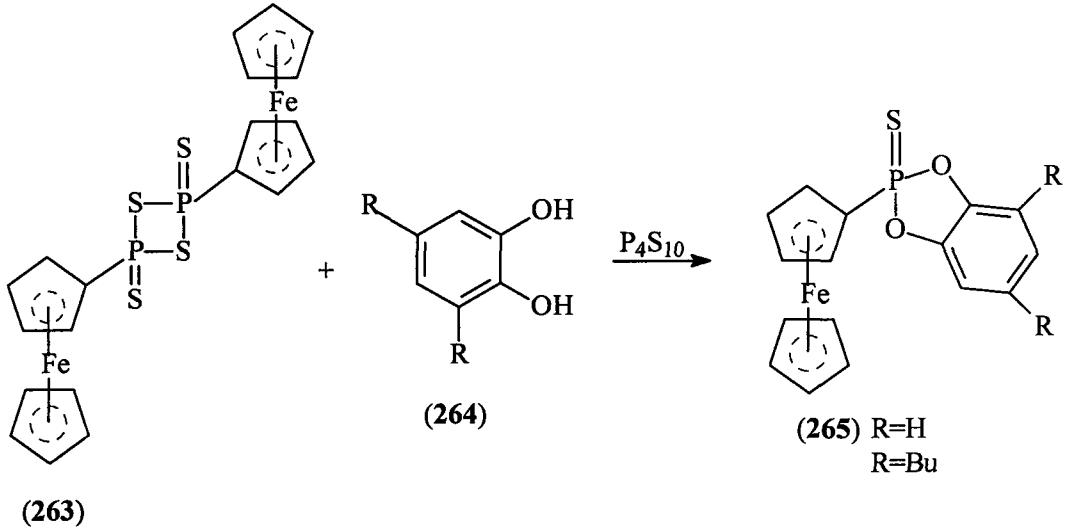
Şekil.2.76. 5-aminotiyazole türevli heterosiklik bileşiklerin sentezi

P-S heterosiklik sistemler organik sentezlerde önemli olmaktadır. Fosfor atomuna bağlı alkil, aril ve heteroaril grupları içeren ditiyadifosfaten disülfidler bulunmaktadır. Şekil.2.77’de gösterildiği gibi anisol ve P_4S_{10} ‘un reaksiyonu sonucu 2,4-bis(p-metoksifenil)-1,3-ditiyadifosfaten disülfid (56) veya ticari olarak bilinen LR elde edilir.



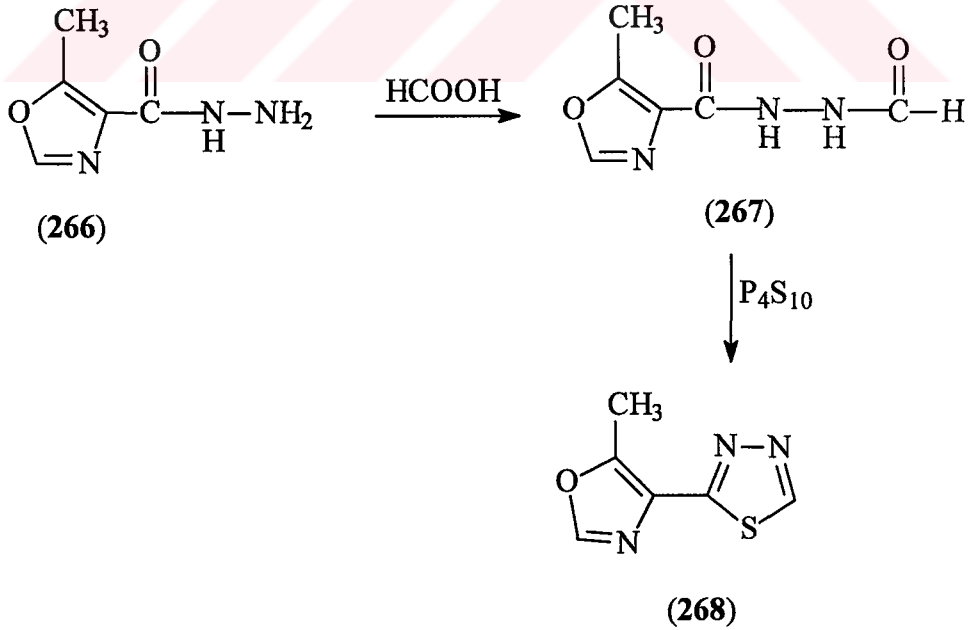
Şekil.2.77. 2,4-bis(p-metoksifenil)-1,3-ditiyadifosfaten disülfid eldesi

Ferrocene elektron ve aromatiklik bakımından zengin olup P_4S_{10} ile reaksiyonundan Şekil.2.78’de gösterilen ditiyadifosfaten disülfid türevi elde edilir [129].



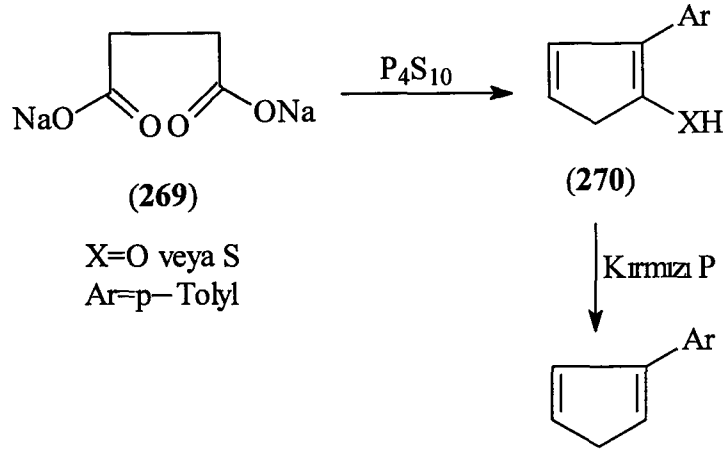
Şekil.2.78. Ditiyadifosfaten disülfid türevi

1,2,4-triazole, 1,3,4-thiadiazole ve 1,3,4-oxadiazole zincir sistemleri potansiyel biyolojik aktif amidler içerisinde yer almaktadır. Şekil.2.79’da gösterildiği gibi 5-metoksioxazole-4-karboksilik asit hidrazit (276)’in formik asitte 30 dakika kaynatılması sonucu 1-formil-2-(5-metiloxazole-4-karbonil)hidrazin (277) elde edilir. (278)’in P_4S_{10} ile reaksiyonu sonucu 2-(5-metil-4-oxazolil)-1,3,4-tiyadizaole elde edilir [130].



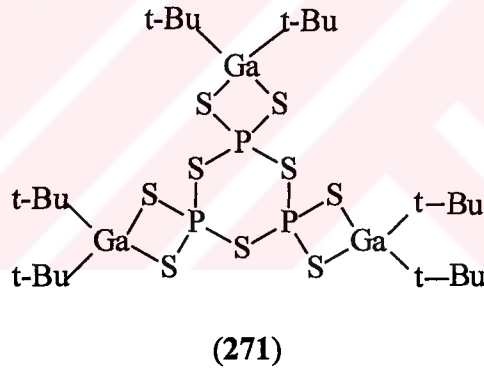
Şekil.2.79. 2-(5-metil-4-oxazolil)-1,3,4-tiyadizaole eldesi

Şekil.2.80’de gösterildiği gibi P_4S_{10} kullanılarak disodyum 2-aril süksinat’ın siklizasyon reaksiyonu sonucu 3-ariltiyofen elde edilir [131].



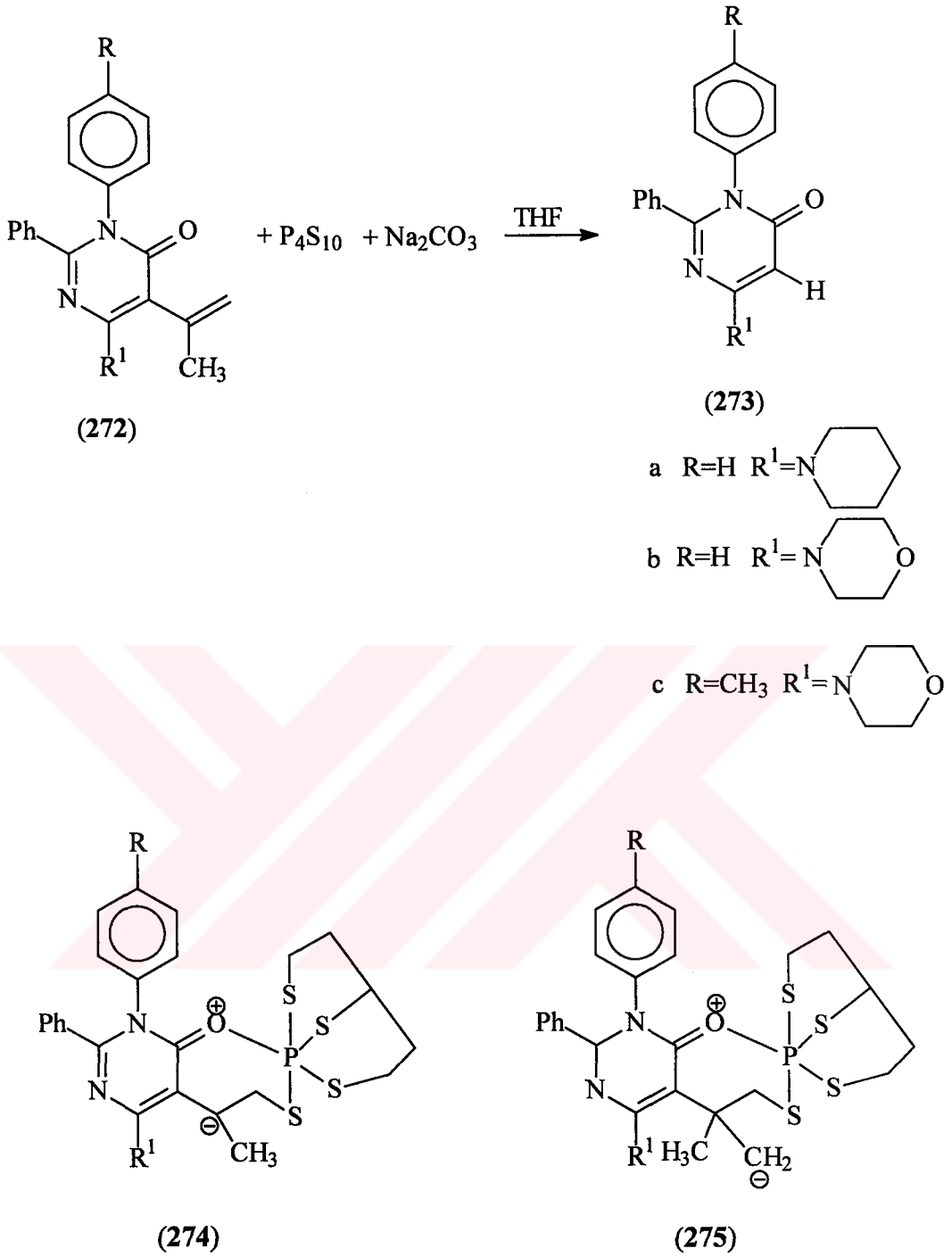
Şekil.2.80. 3-ariltiyofen eldesi

P_4S_{10} çeşitli geçiş metalleriyle kafes şeklinde ürünler oluşturur. $t\text{-Bu}_3\text{Ga}$ 'un P_4S_{10} ile pentanda 12-14 saat reaksiyonu sonucu %35 verimle Şekil.2.81'de gösterilen (271) no'lu sarı kristalli madde elde edilir [132].



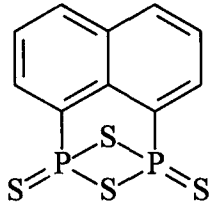
Şekil.2.81. $t\text{-Bu}_3\text{Ga}$ 'un P_4S_{10} ile reaksiyonu

Ketene kimyasında $[2+2]$ siklo katılma reaksiyonları kullanılmaktadır. Diazabütadiene, monoaza ve iminlerin karbon-nitrojen çift bağlarına siklo katılma reaksiyonları olmaktadır. Şekil.2.82'de gösterilen Primidionen (273) oluşurken P_4S_{10} ile (274) ve (275) no'lu ara ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir [133].

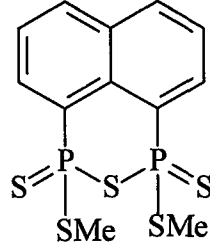


Şekil.2.82. Primidionen eldesi

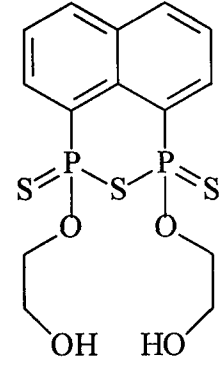
1-Bromonaphthalene ile P_4S_{10} reaksiyonu sonucu 2,4-(Naphthalene-1,8-diyl)-1,3,2,4-ditiyadifofaten 2,4-disülfid gibi Şekil.2.83’de gösterilen türevler elde edilir [134].



(276)



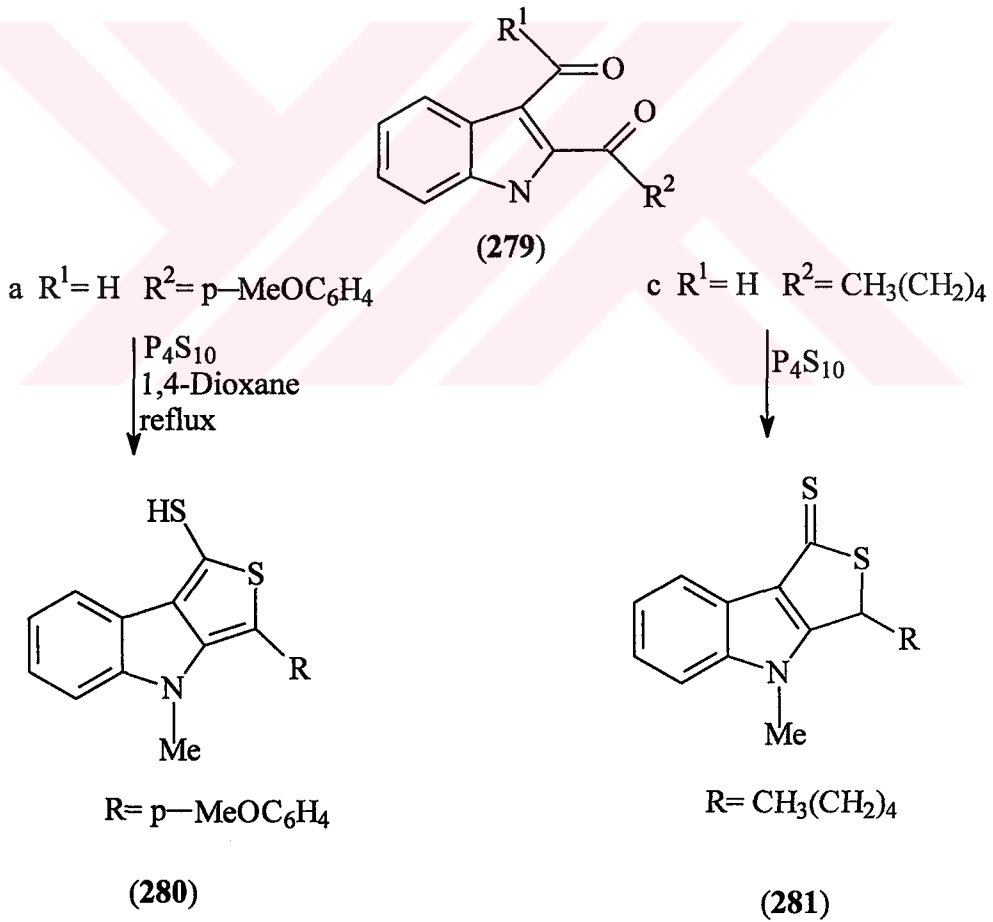
(277)



(278)

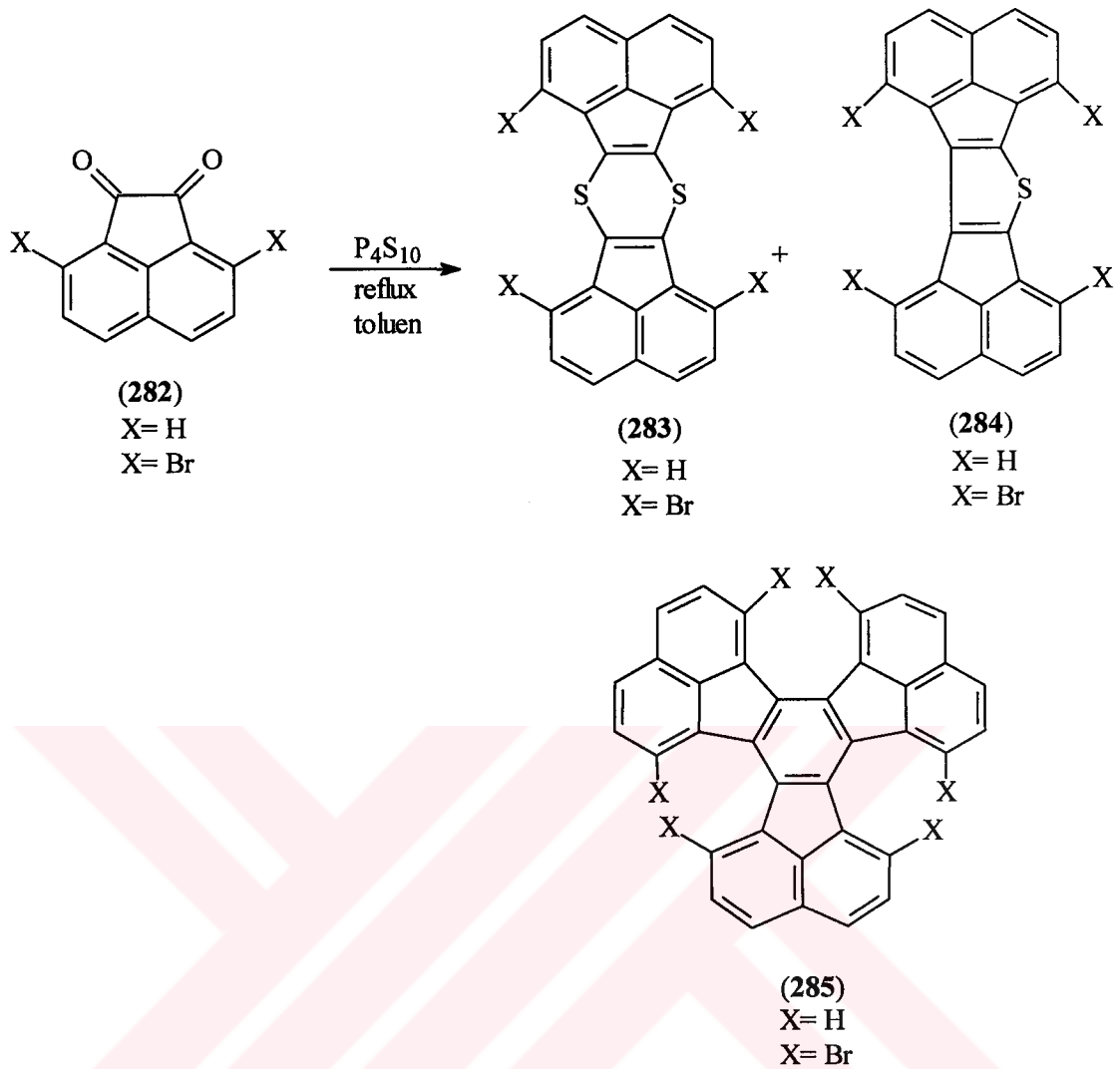
Şekil.2.83. Naphthalene türevi disulfidler

Amine ve hidrazin'in P_4S_{10} ile reaksiyonu sonucu Şekil.2.84'de gösterilen çeşitli indol türevleri elde edilir [135].



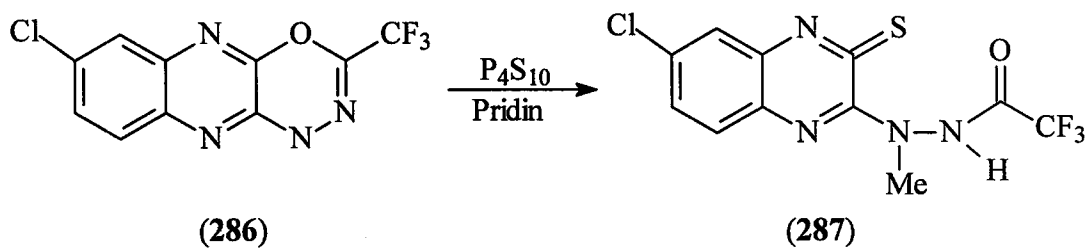
Şekil.2.84. Çeşitli indol türevleri

Şekil.2.85'de gösterilen kase şeklinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar C_{60} 'ın alt birimleri olarak sentezlenmeye başlanmıştır [136].



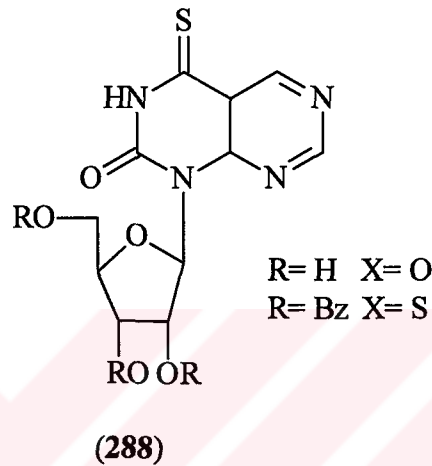
Şekil.2.85. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

8-kloro-4-metil-2-trifluorometil-4H-1,3,4-oxadiazino[5,6-b]quinoxaline ile P_4S_{10} 'un pridinde yapılan reaksiyonu sonucu Şekil.2.86'da gösterilen 7-kloro-3-(1-metil-2-trifluoroasetilhidrazino)-2-tiyoxo-1,2-dihidrooquinoxaline elde edilir [137].



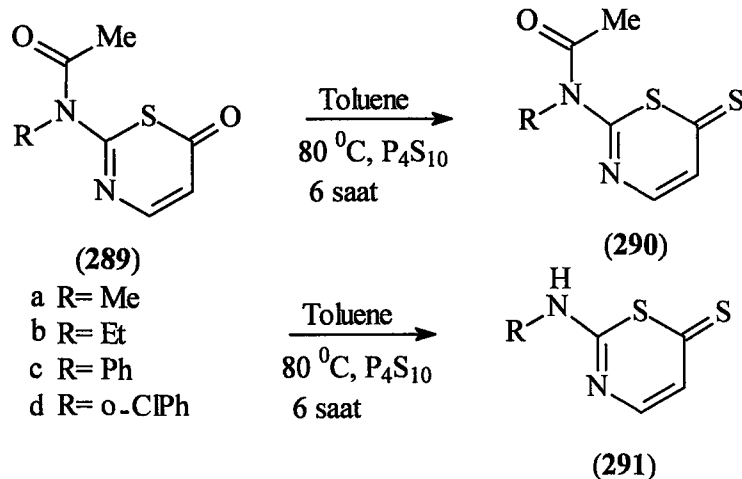
Şekil.2.86. 7-kloro-3-(1-metil-2-trifluoroasetilhidrazino)-2-tiyoxo-1,2-dihidroquinoxaline

İlaç kimyası araştırmalarında antiviral agentlar en önemli konulardan birisidir. Nükleosidlerde antiviral ve antitümör agentların önemi yüksektir. Pyrimidine türevi maddelere şeker grupları eklenerek çeşitli modifikasyonlar yapılmaktadır. 1-β-D-Ribofuranozilpyrimido[4,5-b]pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione kuru pridine P₄S₁₀ ile reaksiyon sonucu Şekil.2.88’de gösterilen 1-(2’,3’,5’-Tri-O-benzoil-β-D-ribofuranozil)-2-oxo (1H)-pyrimido[4,5-b]pyrimidine-4(3H)-tiyon (298) elde edilir [138].



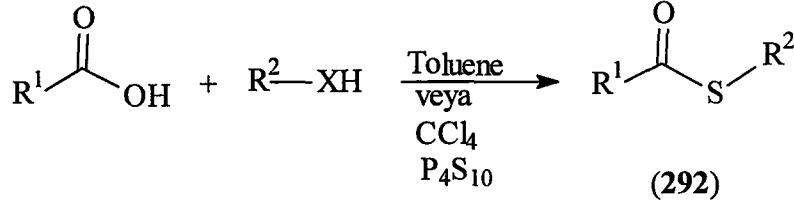
Şekil.2.87. 1-(2’,3’,5’-Tri-O-benzoil-β-D-ribofuranozil)-2-oxo(1H)-pyrimido[4,5-b]pyrimidine-4(3H)-tiyon

Sülfür ve nitrojen içeren heterosiklik bileşiklerin bazı sentezleri farmosötik ve agrokimya çalışmalarında kullanılmaktadır. Şekil.2.88’de gösterilen 1,3-tiyazinonlar, 1,3-tiyazinetiyonlar ve pyrimidinetiyonlar antitümör, antibakteriyel ajan kadar antiviral ajan olarak da kullanılmaktadır [139].



Şekil.2.88. 1,3-tiyazinon, 1,3-tiyazinetiyon ve pyrimidinetiyon türevleri

Dikarboksilik asitlerin esterleri organik sentezlerde kullanılan çok yönlü sintonlardandır. Boya ve fotoğrafik materyal üretiminde kullanılan sensitizer, bakteriyel, fungisidal ve antitümör aktivitelerinde ajan olarak ve yaşayan radikal polimerizasyon için zincir transfer ajanı olarak kullanılır. Bunlar genel olarak Şekil.2.89’da gösterilen metodla hazırlanır.

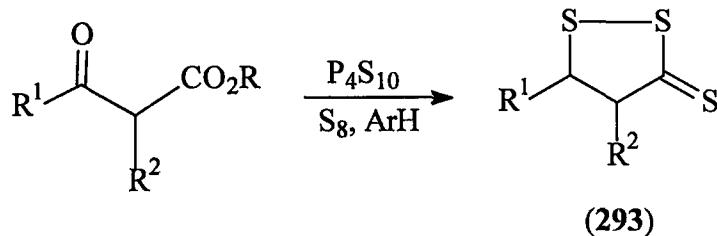


Şekil.2.89. Dikarboksilik asitlerin esterlerinin sentezi

- i) Ditiyoasit tuzlarının alkilasyonu için Friedel-Craft şartları altında ya organometalik reaktifler ve nüklefilik karbonyonlar veya aromatik bileşiklerle karbon disülfidin reaksiyonuyla hazırlanır.
- ii) İmidotiyolat’ın tiyohidrolizi, nitril veya tiyoamid başlangıç maddelerinden hazırlanır.
- iii) LR kullanarak tiyoesterlerin tiyonasyonu
- iv) Alkali şartlar altında elementel sülfür ile benzil halid’in veya benzalaldehitin oksidatif sülfürizasyonu
- v) Tiyoal ile ditiyoesterlerin transesterifikasyonu
- vi) Azo bileşikleri ile bis(tiyokarbonil)disülfid’in değişimi

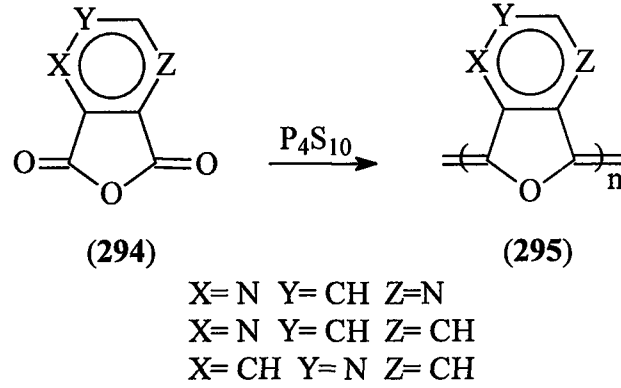
Alkol tiyonasyonu, kondensasyon ve karbonil tiyonasyonu aynı anda yaparak istenen ditiyoesteri yüksek bir verimle elde etmek bu yolla mümkündür [140].

3H-1,2-ditiyole-3-tiyon (ditiyolethion) kemo koruyucu ajan olarak hayvanlarda görülen kanser çeşitlerine karşı aktivite gösterir. Şekil.2.90’da gösterilen ditiyoletiyon’un sentezinde en genel ve yaygın kullanılan prosedür 3-oxoesterin P_4S_{10} ve sülfür ile toluende veya ksilende kaynatılmasıdır [141].



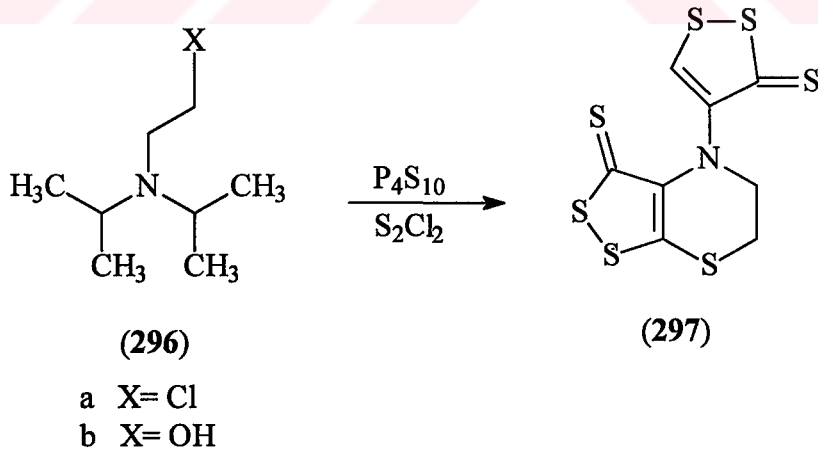
Şekil.2.90. 3-oxoesterin P_4S_{10} ve sülfür ile reaksiyonu

PITN'in azaanologlarının reaktivitesi zincirde azot atomunun pozisyonuna bağlıdır. Bir veya iki azot atomu anhidrit ile orto pozisyonunda olursa P_4S_{10} ile reaksiyonda verim %50'den %70'e artar. Bunun aksine anhidrit grubuna azot atomu meta pozisyonunda yer alırsa reaksiyon deaktiflenir ve verim % 25-40 arasında olur [142].



Şekil.2.91. PITN'in azaanologlarının reaktivitesi

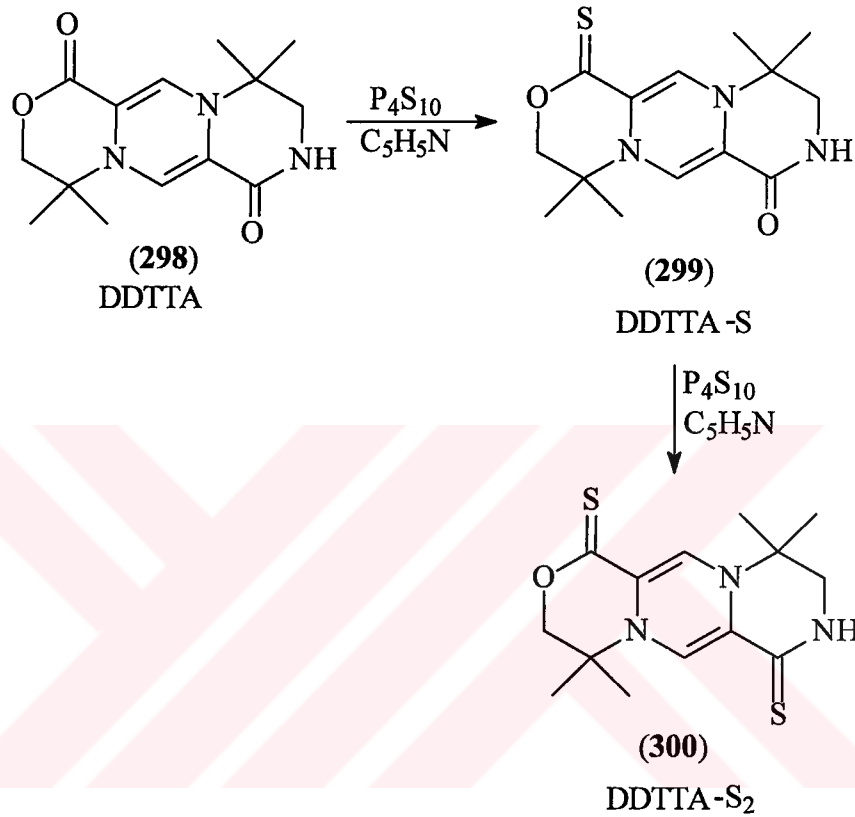
Optik ve elektronik switching özelliklerinde ve süperiletkenlikte tiyofene ve 1,3-ditiyol gibi heterosiklik sülfür çeşitleri kullanılmaktadır. N-(2-kloroetil)diisopropilamin ve N-(2-hidroksietil)diisopropilamin'in P_4S_{10} ile reaksiyonu sonucu 5,6-Dihidro-4-(3-tiyono[1,2]ditiyol-4-yl)- [1,2]-ditiyol[3,4-b][1,4]tiyazine-3-tiyone elde edilir [143].



Şekil.2.92. 5,6-Dihidro-4-(3-tiyono[1,2]ditiyol-4-yl)- [1,2]-ditiyol[3,4-b][1,4]tiyazine-3-tiyon eldesi

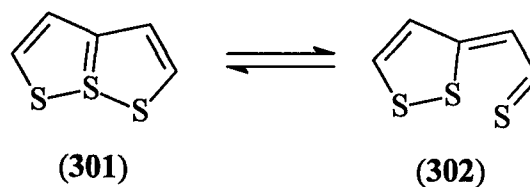
1,4-dihidropyrazine birimleri flavin koenzimlerin ve çeşitli marine luciferins'lerin bileşeni olarak doğada önemli bir yer tutmaktadır. Şekil.2.93'de gösterildiği gibi

3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-2,6-dioxa-4a,8a-diazaanthracene-1,5-dione, (DDTTA)'nın (310) P_4S_{10} ile reaksiyonu sonucu (DDTTA-S) (311) 3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-5-tiyoxo-2,6-dioxa-4a,8a-diazaanthracene-1-one ve bundan da (DDTTA-S₂) (312) 3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-2,6-dioxa-4a,8a-diazaanthracene-1,5-ditiyone elde edilir [144].

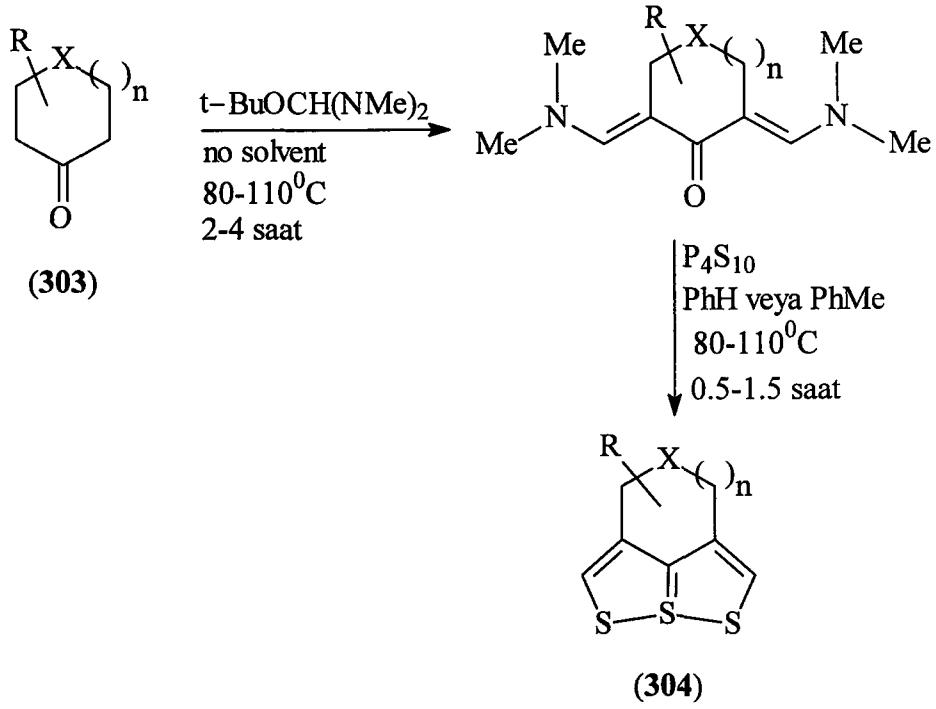


Şekil.2.93. 3,4,7,8-tetrahidro-4,4,8,8-tetrametil-2,6-dioxa-4a,8a-diazaanthracene-1,5-dione'nun P_4S_{10} ile reaksiyonu

Şekil.2.94'de gösterildiği gibi 1,6,6aλ⁴-Trithiapentalen (313), üç tane sülfür atomu içeren bisiklik halka sistemidir. (313) ve 1,2-ditiyol-3-yidenetiyon (314) arasında hızlıca dönüşümler olup tautomeri şeklinde bulunurlar. Şekil.2.95'de gösterildiği gibi siklik ketonlar iki adımlı bir reaksiyonla tritiyapentalen türevlerine dönüştürülür [145].

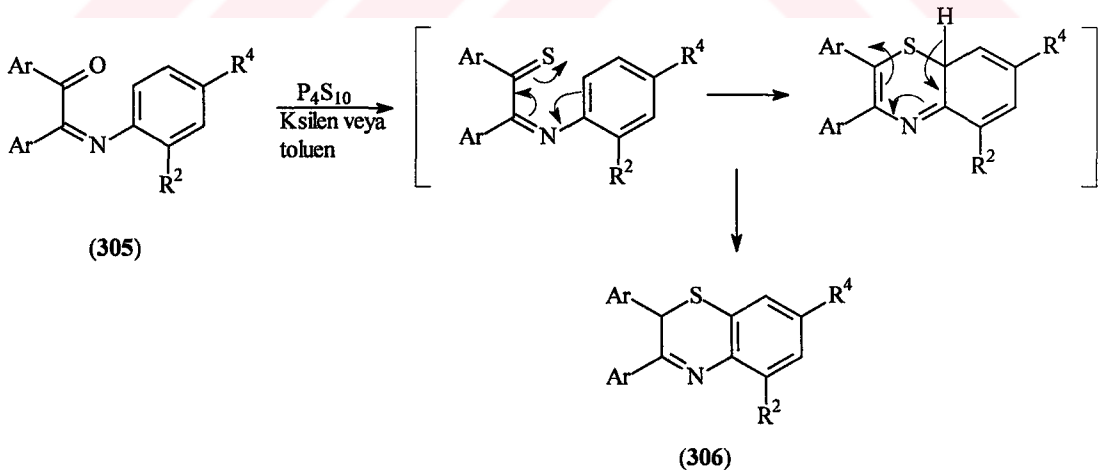


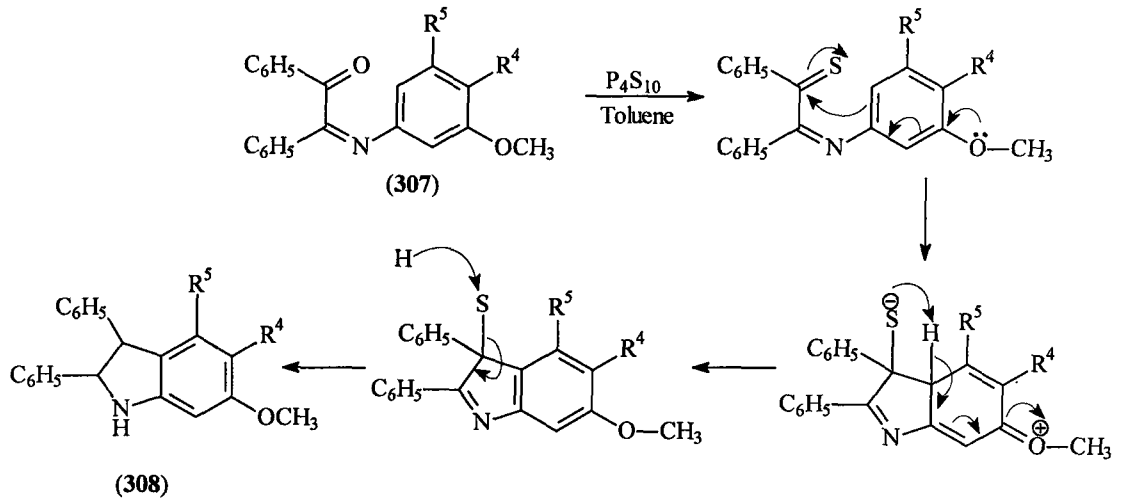
Şekil.2.94. 1,6,6aλ⁴-Tritiyapentalen ve 1,2-ditiyol-3-yidenetiyon



Şekil.2.95. Tritiyapentalen türevlerine

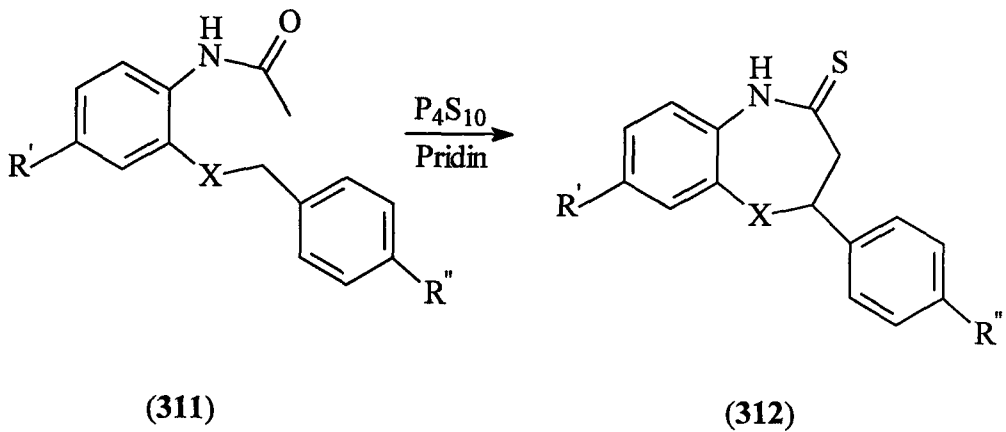
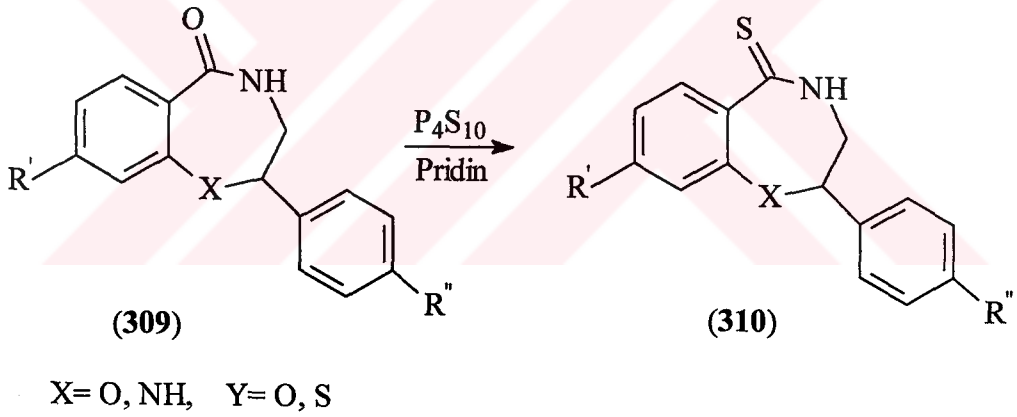
Polyheterosiklik bileşiklerin pekçoğu özellikle farmokolojik aktivite gösterir. Bunlara örnek olarak Şekil.2.96’da gösterildiği gibi benzo-1,4-tiyazine, benzotiyazole veya indole verilebilir. Benzilmonoariliminin (318) 2H-Benzo-1,4-tiyazine’e dönüşümü P_4S_{10} ile olur [146].





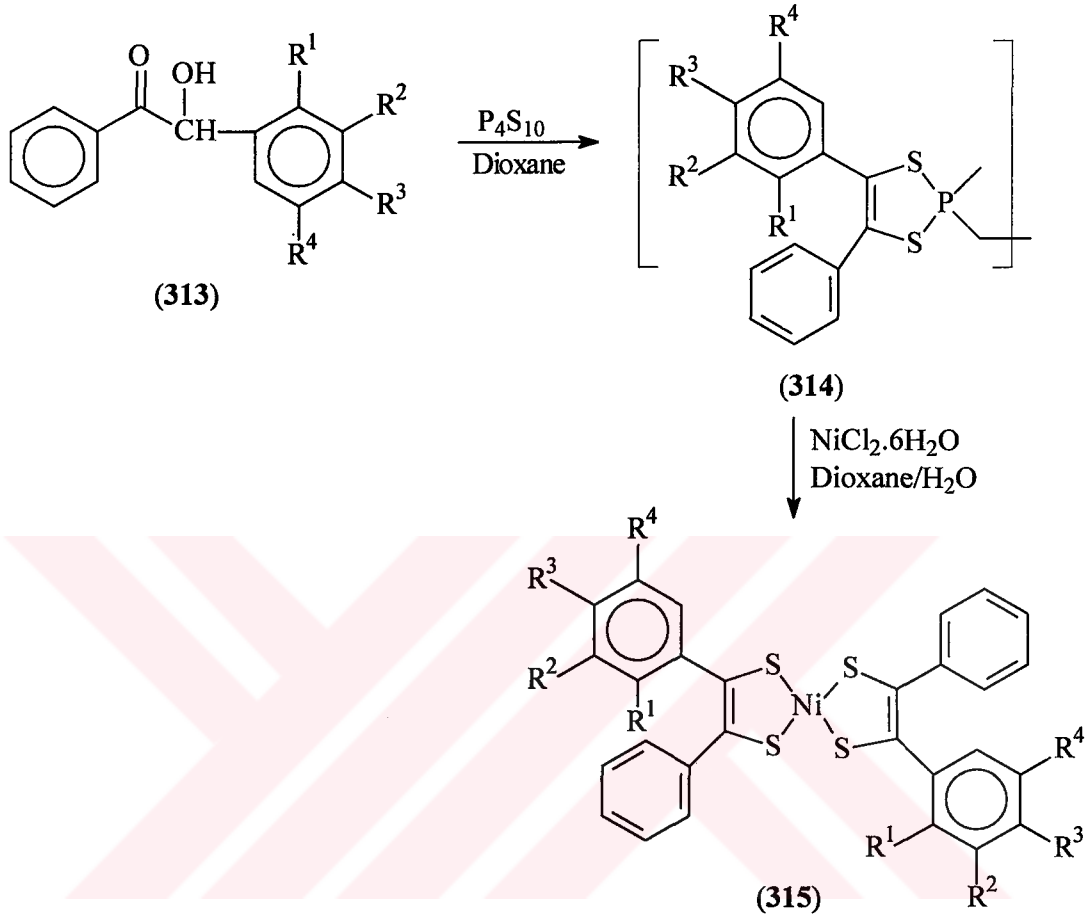
Şekil.2.96. Benzo-1,4-tiyazine, benzotiyazole veya indole türevleri

Benzoheterazepinone (309 veya 311) ve P_4S_{10} pridin içerisinde reaksiyonu sonucu (310) (1,4-tiyaza türevi) ve (312) (2,3-dihidro-2-fenil-4H-1,5-benzotiyazepine-4-tiyon elde edilir [147].



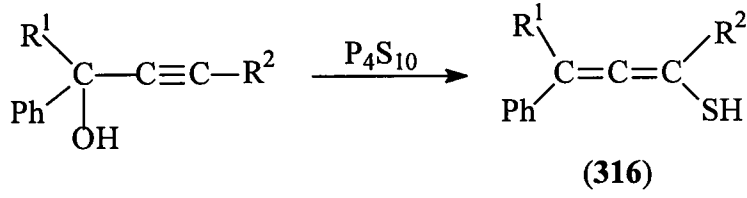
Şekil.2.97. Benzoheterazepinone (321 veya 323) ve P_4S_{10} reaksiyonu

Bis(ditiyobenzil)nikel komplekslerinin optik dataları depolamada ve kayıt disklerinde etkili olduğu bilinmektedir [148] (Şekil.2.98).



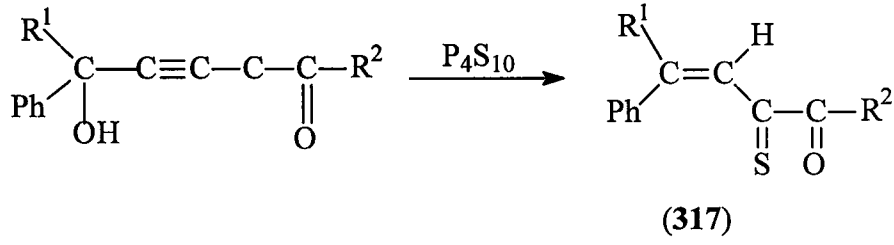
Şekil.2.98. Bis(ditiyobenzil)nikel kompleksi

Şekil.2.99’da gösterildiği gibi asetilenik alkolün P_4S_{10} ile proargylik düzenlenmesi sonucu tiyoketon türevleri oluşur [149].



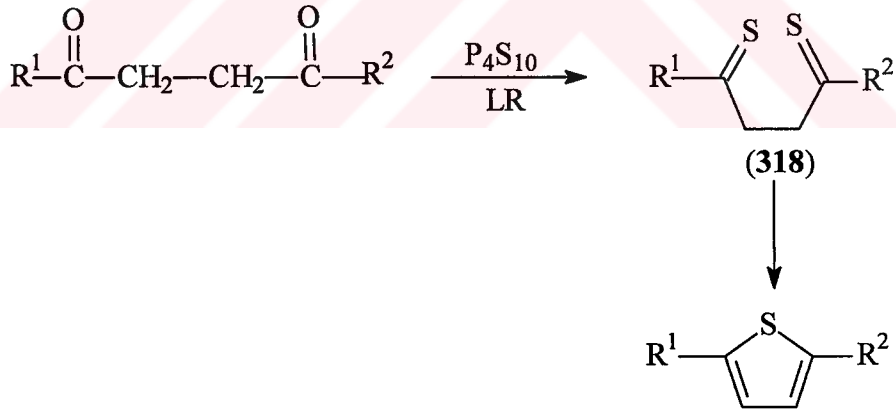
a $R^1 = R^2 = Ph$

b $R^1 = o-MeC_6H_4$, $R^2 = Me$



Şekil.2.99. Asetilenik alkolün P_4S_{10} ile reaksiyonu

Tiyofen türevlerinin sentezinde 2,5-disubstitue tiyofen ara ürünlerine ihtiyaç olmaktadır. Şekil.2.100'de gösterildiği gibi 1,4-alkanedion'un P_4S_{10} veya LR ile reaksiyonu sonucu tiyofen türevleri elde edilir [150].

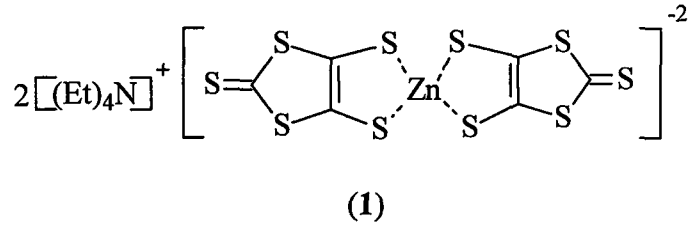


Şekil.2.100. 2,5-disubstitue tiyofen

Üre; pestisitit, farmasötik ve reçine başlangıç maddesi olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Üre sentezi için pekçok yol olmasına rağmen burada aminin CO_2 ile karboksilasyonu öngörülmektedir [151].

3. DENEYSEL KISIM:

3.1. Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2,tiyoxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat eldesi:



Şekil.3.1. Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3,2,tiyoxoditiyole-4,5-ditiyolat)zinkat (1)

3 lt'lik 3 boyunlu balona azot girişi sağlanarak 23 g (1.0mol) sodyum ve 180ml (3mol) CS₂ (Karbondisülfit) hazırlanır. Küçük parçalara ayrılan sodyumlar azot altında yavaş yavaş ilave edildikten sonra balon buz banyosuna oturtulur. 200ml DMF damlatma hunisi yardımıyla yaklaşık 4 saat içerisinde ilave edilir, damlatma boyunca yeterli soğutmanın olmasına dikkat edilmelidir. Damlatma bittikten sonra buz banyosu alınır. Koyu kırmızı karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırılır.

Ertesi gün balon tekrar buz banyosunda soğutularak kalan sodyumları tahrib etmek için damlatma hunisinden yaklaşık 50 ml MeOH dikkatli bir şekilde ilave edilir. Daha sonra karışıma deiyonize H₂O (500 ml) ve MeOH (400 ml) ilave edilir.

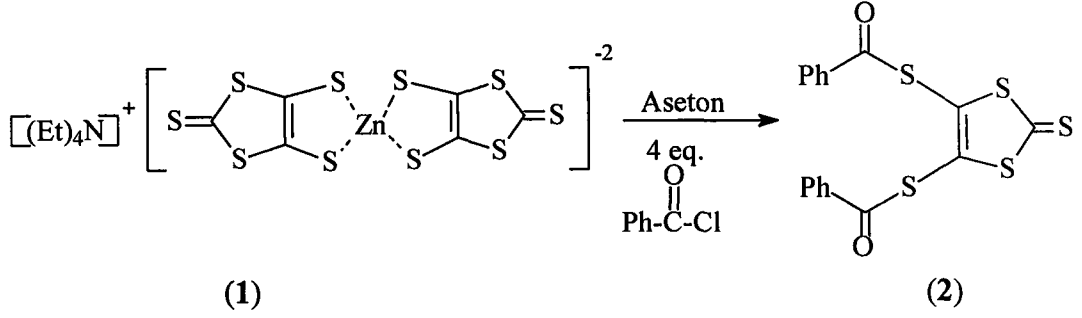
Susuz 20 g ZnCl₂ (0.5 mol) konsantre NH₃ (NH₄OH ag.500 ml) içerisinde çözülür ve 4 saat içerisinde reaksiyon karışımına eklenir. 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır.

53 g Tetraetilamonyumbromid (0.25mol) 250 ml deiyonize su içerisinde çözülerek 4 saat içerisinde reaksiyon karışımına eklenir. 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır.

Ertesi gün kırmızı çökelti geniş sinterli filtreden süzülür ve hemen (500ml) su ile yıkanır. Kırmızı çökelti, filtrate renksiz olana kadar isopropanol ile yıkanır ve son olarak Et₂O (200 ml) ile yıkanır. Şekil.3.1.'de gösterilen madde desikatörde kurutulur. Karakterize edilmeden bir sonraki adımda kullanılır.

Ürün: 77g Verim: % 86 m.p.: 206-208 °C

3.2. 4,5-Dibenzoiltiyo-1,3-ditiyol-2-tiyon oluşumu:



Şekil.3.2. 4,5-Dibenziltiyo-1,3-ditiyol-2-tiyon oluşumu

15 g (20.88 mmol) çinko kompleks (1) asetonunda (100 ml) çözülür ve 10 ml (83.50 mmol) benzoilklorit 5-10 dak. içerisinde karışıma ilave edilir. Çökelti hemen oluşur ve reaksiyon karışımı portakal rengine döner. Karışım su-buz banyosunda soğutulur ve ürün filtreden süzülerek soğuk asetonla yıkanır. (Süzüntü kısım atılmaz beherde bekletilir katı çökelti tekrar oluşuyor) Süzülen madde vakum altında kurutulur. Bir balona aktarılarak 250 ml CHCl_3 ilave edilerek karıştırılır. Süzme yapılır ve süzöntü berrak olana kadar CHCl_3 ile yıkanır. Kullandığımız kloroform miktarı kadar MeOH ilave ederek kaynatılır. Soğumaya başladıktan sonra kristaller oluşur, süzülür ve kurutulur. Şekil.3.2'de gösterilen madde (2) elde edilir. Eğer safsızlık olarak görülen isomerik 1,2-ditiyole-3-tiyon varsa kristalizasyon işlemini tekrarlamak gerekebilir. 2:1 Hexan/ CH_2Cl_2 solvent sistemi ile tlc yaparak maddenin saf olup olmadığını anlayabiliriz.

Ürün: 7.27 g Verim: % 86

δ_{H} : (CDCl_3 , 270 MHz) 7.95 (4H, dd, 4xorto-H), 7.66 (2H, tt, 2xpara-H), 7.50 (4H, t, 4xmeta-H)

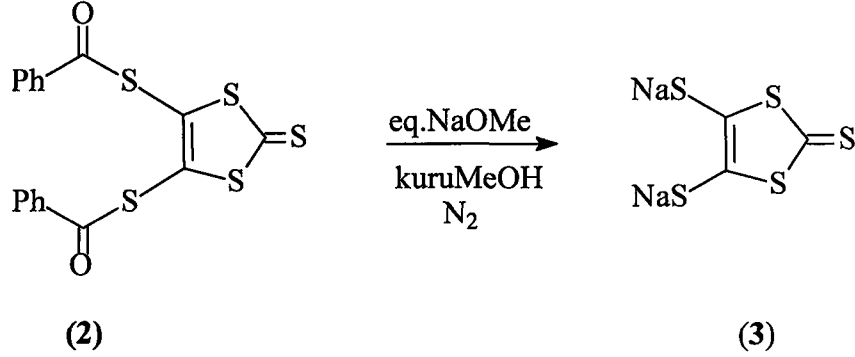
δ_{C} : (CDCl_3 , 67.8 MHz) 212.26 (C=S), 185.37 (C=O), 134.84, 134.73, 129.10, 127.93

Elementel Analiz: Teorik C % 50.22 Deneyisel C % 49.86

Teorik H % 2.48 Deneyisel H % 2.36

HRMS: (M^+) m/z $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_5$ hesaplanan 405.9287; ölçülen 405.9284

3.3. 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodyum tuzu eldesi:

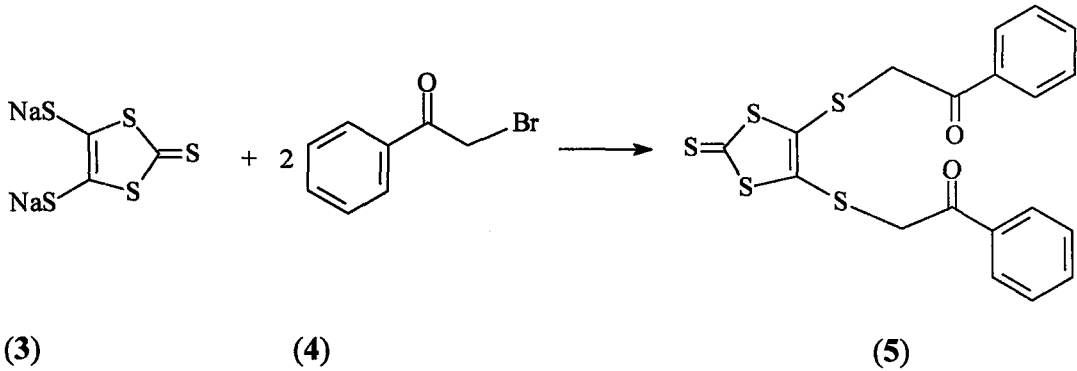


Şekil.3.3. 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodyum tuzu (3)

0.11 g metalik sodyum küçük küçük parçalara kesilerek 1.2 ml kuru MeOH içerisinde N₂ altında yavaş yavaş ilave ederek çözünmesi sağlanır. 1 g 4,5-Dibenziltiyol-1,3-ditiyol-2-tiyon'un (2) üzerini kaplayacak şekilde kuru MeOH ilave edilir. Hazırlamış olduğumuz NaOMe yavaş yavaş ilave edilir. Oda sıcaklığında 1 saat karıştıktan sonra kuru dietileter ile çöktürülür. Büyük sinterli filtreden süzülür, kurutulur ve şekil.3.3.'de gösterilen tuz elde edilerek N₂ altında saklanır. Dianyon tuzu bir sonraki adımda kullanılır.

Verim: % 75

3.4. 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil-]-1-fenil-1-ethonon (R=H) eldesi:



Şekil.2.4. 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil-]-1-fenil-1-ethonon (5) molekülü

2 g (8.26 mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodium tuzu (3) 100 ml kuru THF içerisinde çözülür. 3.29g (0.016 mol) 2-bromoasetofenon (4) 80 ml kuru THF

içerisinde çözülerek buz banyosunda yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Solvent evapore edilir ve kalan kısım CH_2Cl_2 ve H_2O ile ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur. Etanolde kristallendirilir. Portakal renkli Şekil.3.4'de gösterilen (5) katı madde elde edilir.

Ürün: 2,57 g Verim: % 72 m.p.: 89-92 $^{\circ}\text{C}$

δ_{H} : (CDCl_3 , 270 MHz) 7.9 (4H, d, J 7.6 Hz, Ph), 7.6-7.4 (6H, m, Ph), 4.4 (4H, s, SCH_2CO)

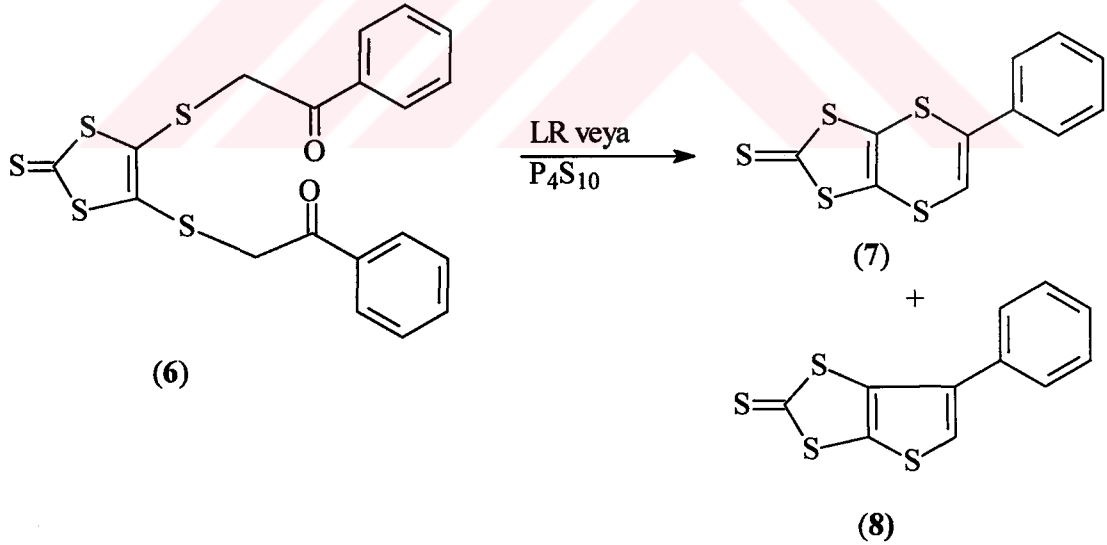
δ_{C} : (CDCl_3 , 67.8 MHz) 210 ($\text{C}=\text{S}$), 192 ($\text{C}=\text{O}$), 137.1, 134.9, 134.1, 128.9, 128.5, 43.1

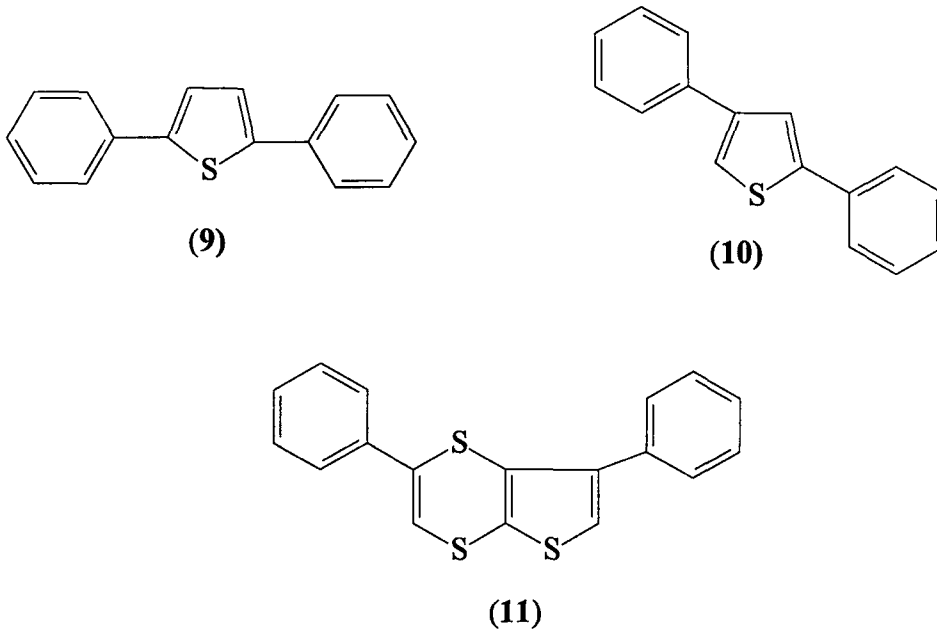
Elementel Analiz: Teorik C % 52.53 Deneysel C % 52.55

Teorik H % 3.22 Deneysel H % 2.94

EIMS m/z 434 (M^+) FABMS (NOBA Matrix) m/z 435 (M^++1)

3.5. 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon, 6-feniltiyeno[2,3-][1,3]ditiyol-2-one, 2,5-difeniltiyofen, 2,4-difeniltiyofen ve 3,6-difeniltiyeno[2,3-*b*][1,4]ditiyin maddelerinin oluşumu:





Şekil.3.5. LR ve P_4S_{10} ile reaksiyon sonucu oluşan fenil türevi maddeler

- 1 g (2,30 mmol) 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil-]-1-fenil-1-ethonon ve 1.10 g (2.71 mmol) Lawesson's reaktifi N_2 altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon yaklaşık 4 saat sürer. Reaksiyon sonunda toluen evapore edilir. 2:1 Hexan/ CH_2Cl_2 solvent karışımı ile kolon kromatografisi yapılarak maddelerin ayrılması sağlanır. Şekil.2.5'de gösterilen (9) ve (11) no'lu yan ürünler kolondan ilk gelen maddelerdir. Sonra (7) ve onun arkasından (8) no'lu madde kolondan alınır.
- 0.50 g (1.15 mmol) 2-[5-(2-oxo-2-feniletilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil-]-1-fenil-1-ethonon ve 0.55 g (1.23 mmol) P_4S_{10} N_2 altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon süresi yaklaşık 1 saattir. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti süzülür, toluen evapore edilir. Kalan kısım 2:1 Hexan/ $CHCl_2$ kolon kromatografisiyle ayrılır. Şekil.3.5'de gösterilen (10) no'lu yan ürün ilk olarak sonra (7) ve (8) no'lu maddeler kolondan alınır.

5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyon(7):

Şekil.2.5'de gösterilen (7) no'lu madde LR yapılan reaksiyon sonucu % 40 verimle (0.28 g) ve P_4S_{10} ile yapılan reaksiyon sonucu % 22 verimle elde edildi.

m.p.:145-148 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.52-7.56 (2H, m, Ph), 7.37-7.41 (3H, m, Ph), 6.66 (1H, s, =CH)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 213.8 (C=S), 142.4, 134.9, 129.7, 129.3, 128.9, 128.7, 127.3, 117.6

Elementel Analiz: Teorik C % 44.29 Deneysel C % 44.14

Teorik H % 2.01 Deneysel H % 1.98

EIMS m/z 298 (M⁺) FABMS (NOBA Matrix) m/z 298 (M⁺+1)

6-feniltiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyole-2-one(8):

LR ile reaksiyon sonucunda Şekil.2.5'de gösterilen (8) no'lu madde meydana gelir.

Ürün: 0.10 g Verim: %17 m.p.: 210-212 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.59-7.55 (2H, m, Ph), 7.46-7.42 (3H, m, Ph), 7.28 (1H, s, Thiophene)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 138, 136, 133, 131, 128.9, 128.8, 128.6, 128, 127.7, 126.8, 125.7, 125.2, 121, 118

Elementel Analiz: Teorik C % 49.62 Deneysel C % 48.34

Teorik H % 2.25 Deneysel H % 2.38

FABMS (*m*-nba) m/z 267 (M⁺+1)

3,6-Difeniltiyone[2,3-*b*][1,4]ditiyine (11):

LR ile reaksiyon sonucunda Şekil.3.5'de gösterilen (11) no'lu madde meydana gelir.

Bu maddenin single kristali elde edilerek X-Ray analizi yapılmıştır.

Ürün: 0.11 g Verim: %15 m.p.: 117-119 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.52 (4H, m, Ph), 7.35 (6H, m, Ph), 7.01 (1H, s, Tiyofen), 6.65 (1H, s, Ditiyin)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 214.6 (C=S), 138, 136, 133, 131, 128.9, 128.8, 128.6, 128, 127.7, 126.8, 125.7, 125.5, 121, 118

Elementel Analiz: Teorik C % 81.35 Deneysel C % 80.98

Teorik H % 8.1 Deneysel H % 8.36

EIMS m/z 324 (M⁺)

2,5-Difeniltiyofen (9):

P₄S₁₀ ile reaksiyon sonucunda Şekil.2.5'de gösterilen (9) no'lu madde meydana gelir.

Ürün: 0.021 g (21 mg) Verim: % 8 m.p.:118-121 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.63 (4H, d, *J* 7.0 Hz, Ph), 7.34 (8H, m, Ph ve Tiyofen)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 124 (CH), 125 (CH), 127 (CH), 128 (CH), 134 (C), 143 (C)

Elementel Analiz: Teorik C % 66.6 Deneysel C % 66.39

Teorik H % 3.70 Deneysel H % 3.36

HRMS *m/z* C₁₆H₁₂S₈ hesaplanan 236.0653 (M⁺); ölçülen 236.0659

2,4-Difeniltiyofen (10):^[155,156]

Şekil.3.5’de gösterilen (10) no’lu madde LR ile reaksiyon sonucunda meydana gelir.

Ürün: 0.024 g (24 mg) Verim: % 9 m.p.:122-124 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.56 (4H, d, Ph), 7.38 (8H, m, Ph ve Tiyofen)

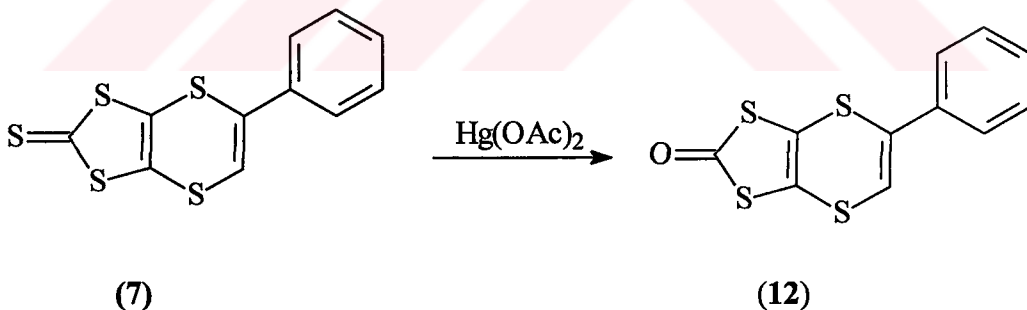
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 144, 143, 135, 134, 129, 128.4, 128, 127, 126.7, 125, 121, 119

Elementel Analiz: Teorik C % 81.35 Deneysel C % 81.20

Teorik H % 8.1 Deneysel H % 8.23

HRMS *m/z* C₁₆H₁₂S₈ hesaplanan 236.0659 (M⁺); ölçülen 236.0665

3.6. 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (R=H) oluşumu:



Şekil.3.6. 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one oluşumu

0.50 g (1.67 mmol) 5-fenil[1,3]ditiyo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-tiyon (7) 20 ml CHCl₃’de çözülür. 1.33 g (4.18 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 10 ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrat %5’lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve Şekil.3.6’da gösterilen beyaz katı madde (12) elde edilir.

Ürün: 0,37 g Verim: % 90 m.p.:105-108 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.53-7.58 (2H, m, Ph), 7.36-7.40 (3H, m, Ph), 6.64 (1H, s, =CH)

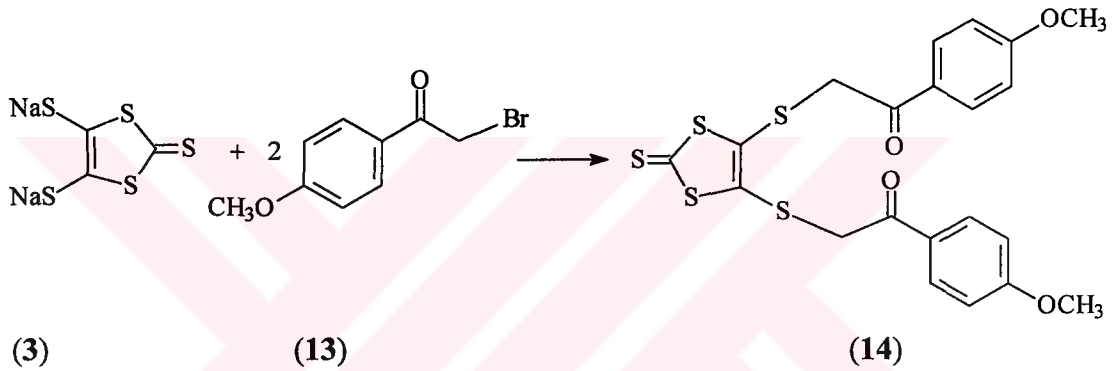
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 191.9 (C=O), 142.02, 135.16, 129.57, 128.85, 128.63, 127.39, 125.45, 117.0

Elementel Analiz: Teorik C %44.29 Deneysel C % 44.14

Teorik H % 2.01 Deneysel H % 1.98

EIMS m/z 298 (M⁺) FABMS (NOBA Matrix) m/z 298 (M⁺+1)

3.7. 1-(4-metoksifenil)-2-{5-[2-(4-metoksifenil)-2-oxoetilsülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-ethanon (R=OCH₃) eldesi:



Şekil.3.7. 1-(4-metoksifenil)-2-{5-[2-(4-metoksifenil)-2-oxoetilsülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-ethanon molekülü

2 g (8.26 mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodyum tuzu 100 ml kuru THF içerisinde çözülür. 3.78 g (0.016 mol) 2-brom-4'-metoksiasetofenon 80 ml kuru THF içerisinde çözülerek buz banyosunda yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Solvent evapore edilir ve kalan kısım CH₂Cl₂ (5x100 ml) ve H₂O (5x100 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Etanolde kristallendirilir. Şekil.3.7'de gösterilen (14) no'lu portakal renkli katı madde elde edilir.

Ürün: 2.85 g Verim: % 70 m.p.: 98-100 °C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.9 (4H, d, J 8.8 Hz, Ph), 6.90 (4H, d, J 8.8, Ph), 4.31 (4H, s, SCH₂CO), 3.87 (6H, s, OCH₃)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 210.8 (C=S), 190.8 (C=O), 164.2, 137.2, 130.9, 127.9, 114.1, 55.6, 42.9

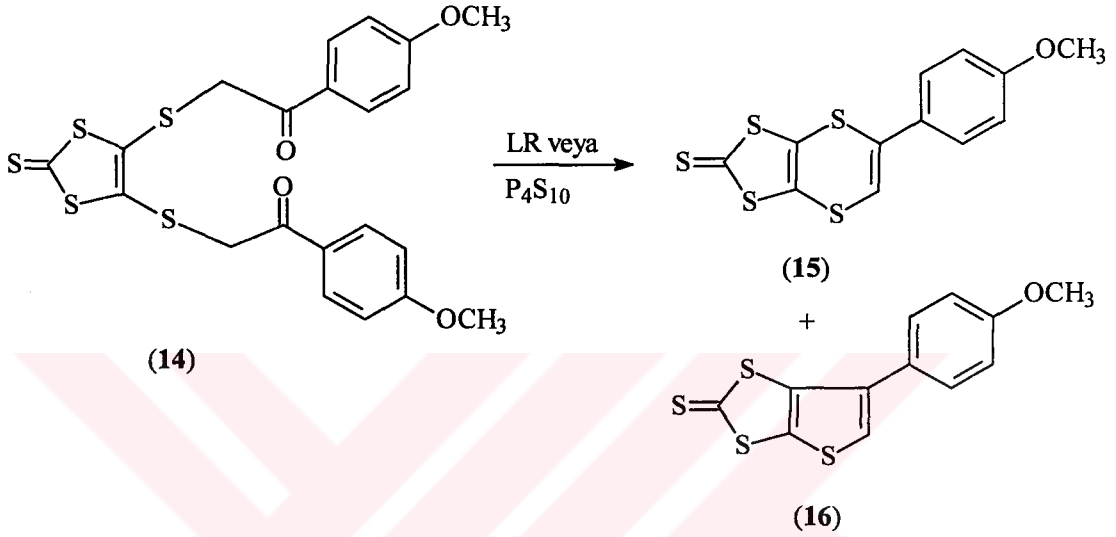
Elementel Analiz: Teorik C % 51.01 Deneysel C % 50.47

Teorik H % 3.64 Deneysel H % 3.44

IR (nujol) ν 1660 (C=O), (1080) (C=S)

EIMS m/z 494 (M^+)

3.8. 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon ve 4-(4-meoksifenilltiyeno[2,3-*d*]-1,3-ditiyol-2-tiyon (R=OCH₃) eldesi:



Şekil.3.8. LR ve P₄S₁₀ ile reaksiyon sonucu oluşan fenilmetoksi türevi maddeler

a) 1 g (2.02 mmol) 1-(4-metoksifenil)-2- $\{5-[2-(4\text{-metoksifenil})\text{-2-oxoetilsülfanil}]\text{-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}\}$ -1-ethanon ve 1.10 g (2.72 mmol) Lawesson's reaktantı N₂ altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon yaklaşık 4 saat sürer. Reaksiyon sonunda toluen evapore edilir. 2:1 Hexan/CH₂Cl₂ solvent karışımı ile kolon kromatografisi yapılarak maddelerin ayrılması sağlanır. İlk olarak kolondan (15) no'lu madde sonra (16) no'lu madde alınır.

b) 0.30 g (0.60 mmol) 1-(4-metoksifenil)-2- $\{5-[2-(4\text{-metoksifenil})\text{-2-oxoetilsülfanil}]\text{-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}\}$ -1-ethanon ve 0.33 g (0.74 mmol) P₄S₁₀ N₂ altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon süresi yaklaşık 1 saattir. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti süzülür, toluen evapore edilir. Kalan kısım 2:1 Hexan/CH₂Cl₂ kolon kromatografisiyle ayrılır. LR 'de olduğu gibi ilk olarak kolondan (15) no'lu madde sonra (16) no'lu madde alınır.

5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon (15):

Şekil.3.8’de gösterilen (15) no’lu madde LR yapılan reaksiyon sonucu % 30 verimle (0.20 g) ve P₄S₁₀ ile yapılan reaksiyon sonucu % 19 verimle (0.036 g) elde edilir.

m.p.: 88-90 °C

δ_H: (CDCl₃, 270 MHz) 7.42 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ph), 6.90 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ph), 6.65 (1H,s, =CH), 3.82 (3H, s, OCH₃)

δ_C: (CDCl₃, 67.8 MHz) 213.9 (C=S), 160.8, 142.6, 129.1, 128.8, 127.3, 115.0, 114.3, 55.4

Elementel Analiz: Teorik C % 43.90 Deneysel C % 44.16

Teorik H % 2.43 Deneysel H % 2.51

FABMS (*m*-nba) *m/z* 328 (M⁺+1)

6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*]-[1,3]-ditiyol-2-tiyon (16) :

Şekil.3.8’de gösterilen (16) no’lu madde LR yapılan reaksiyon sonucu % 27 verimle (0.16 g) ve P₄S₁₀ ile yapılan reaksiyon sonucu % 15 verimle (0.0.25 g) elde edilir

m.p.: 137-139 °C

δ_H: (CDCl₃, 270 MHz) 7.54(1H, s, Thiophene), 7.42 (2H, d, *J* 8.79 Hz, Ph), 6.97 (2H, d, *J* 8.79 Hz, Ph), 3.85 (3H, s OCH₃)

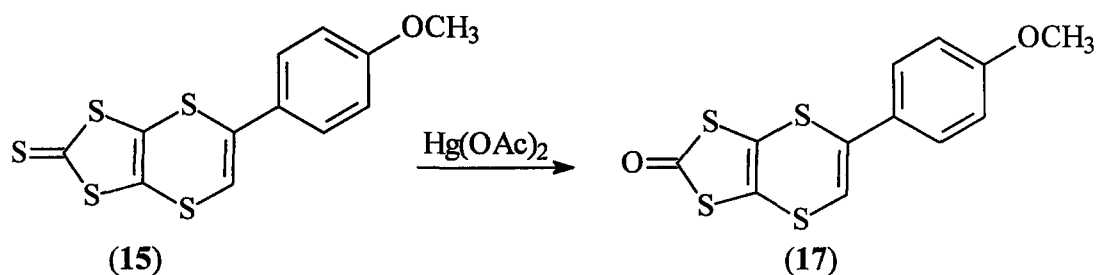
δ_C: (CDCl₃, 67.8 MHz) 214.7 (C=S), 159.9, 136.15, 128.25, 127.83, 126.84, 126.20, 124.01,114.62, 55.41

Elementel Analiz: Teorik C % 48.64 Deneysel C % 48.51

Teorik H % 2.70 Deneysel H % 2.62

EIMS *m/z* 296 (M⁺) FABMS (NOBA Matrix) *m/z* 297 (M⁺+1)

3.9. 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (R=OCH₃) eldesi:



Şekil.3.9. 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one molekülü

0.30 g (9.14 mmol) 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon (15) 20 ml CHCl₃’de çözülür. 0.72 g (2.25 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 7 ml glacial

asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrate %5'lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir. Şekil.3.9'da gösterilen (17) no'lu beyaz katı madde elde edilir.

Ürün: 0.23 g Verim: % 90 m.p.: 185-187 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.5 (2H, d, *J* 9.0, Ph), 6.9 (2H, d, *J* 9.0, Ph), 6.5 (1H, s, =CH), 3.83 (3H, s, OCH₃)

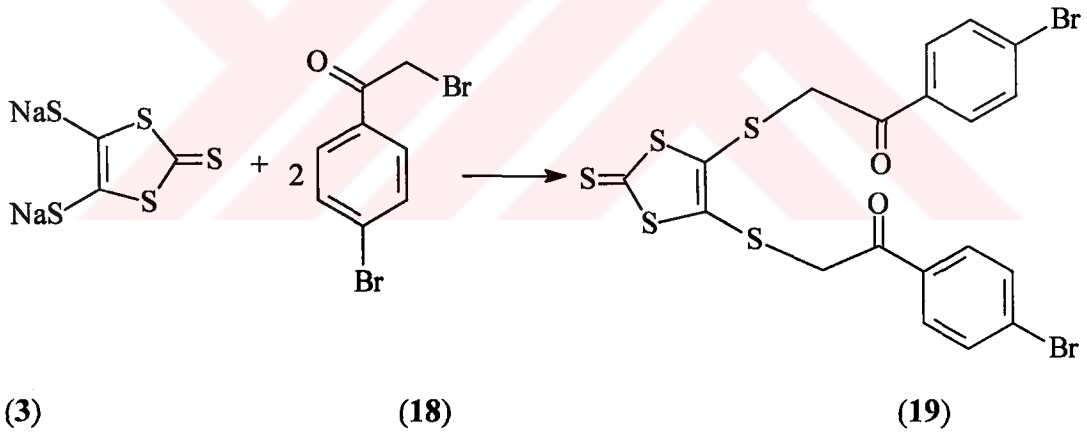
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 192 (C=O), 160.7, 142.3, 128.9, 127.6, 119.4, 114.5, 114.2, 114, 55.4

Elementel Analiz: Teorik C % 46.15 Deneysel C % 46.51

Teorik H % 2.56 Deneysel H % 2.65

EIMS *m/z* 312 (M⁺)

3.10. 1-(4-bromfenil)-2-{5-[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksisülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-ethanon (R=Br) eldesi:



Şekil.3.10. 1-(4-bromfenil)-2-{5-[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksisülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil}-1-ethanon molekülü

2.17 g (8.96 mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodium tuzu (3) 100ml kuru THF içerisinde çözülür. 5.0 g (0.017 mol) 2,4'-dibromoasetofenon (18) 80 ml kuru THF içerisinde çözülerek buz banyosunda yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Solvent evapore edilir ve kalan kısım CH₂Cl₂ ve H₂O ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Etanolde kristallendirilir ve Şekil.3.10'da gösterilen (19) no'lu madde portakal renkli katı madde elde edilir.

Ürün: 3.33 g Verim: % 63 m.p.: 140-143 °C

δ_H : (DMSO, 200 MHz) 7.9 (4H, d, J 8.50 Hz, Ph), 7.75 (4H, d, J 8.50, Ph), 4.69 (4H, s, SCH_2CO)

δ_C : (CDCl_3 , 67.8 MHz) 210.7 ($\text{C}=\text{S}$), 192.6 ($\text{C}=\text{O}$), 144, 133.7, 131.7, 130.4, 127.9, 42.7

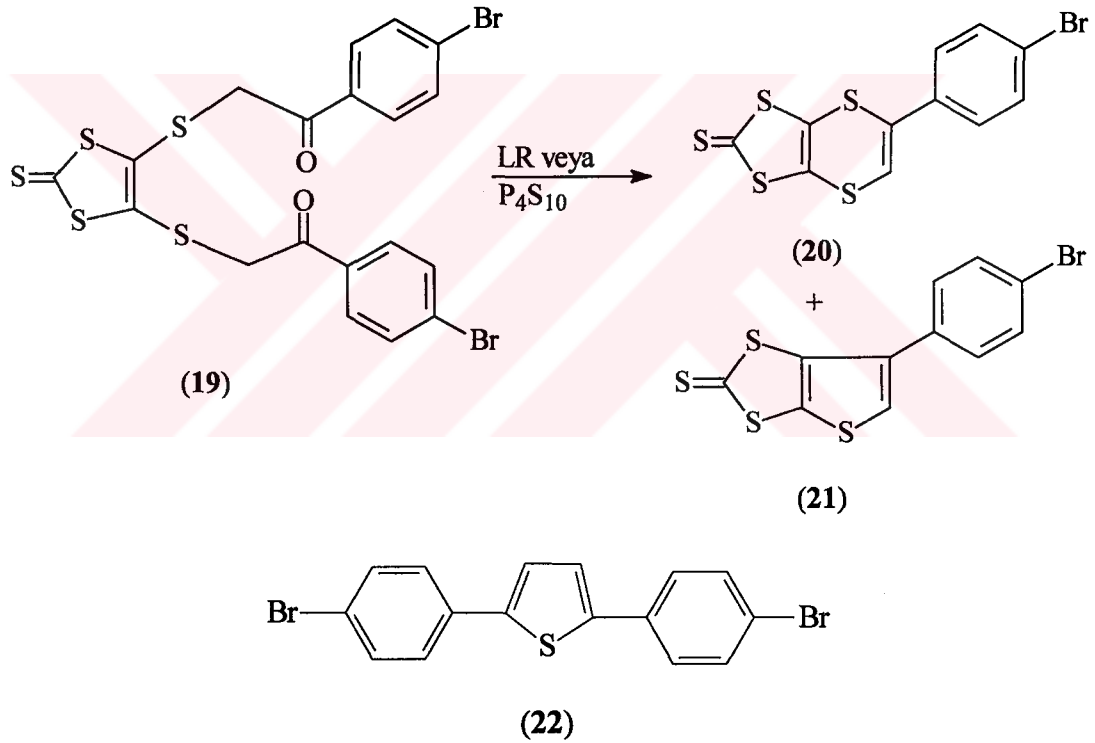
Elementel Analiz: Teorik C % 52.7 Deneysel % 52.91

Teorik H % 2.77 Deneysel % 2.63

IR (nujol) ν 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1060 ($\text{C}=\text{S}$)

FABMS(m -nba) m/z 592 (M^+)

3.11. 5-(4-bromofenil)[1,3]ditiyolo[4,5- b][1,4]ditiyine-2-tiyon, 6-(4-bromofenil)tiyeno[2,3- d][1,3]ditiyol-2-tiyon ve 2,5-di(4-bromofenil)tiyofen:



Şekil.3.11. LR ve P_4S_{10} ile reaksiyon sonucu oluşan fenilbrom türevi maddeler

a) 0.50 g (0.84 mmol) 1-(4-bromofenil)-2-[5-[2-(4-bromofenil)-2-oxoetoksisülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]-1-ethanon (19) ve 0.65 g (1.60 mmol) Lawesson's reaktantı N_2 altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon yaklaşık 5 saat sürer. Reaksiyon sonunda toluen evapore edilir. 2:1 Hexan/ CH_2Cl_2 solvent karışımı ile kolon kromatografisi yapılarak maddelerin

ayrılması sağlanır. İlk olarak kolondan (20) no'lu madde sonra (21) no'lu madde alınır. Ürün etanolde kristallendirilir.

b) 1 g (1.68 mmol) 1-(4-bromfenil)-2-[5-[2-(4-bromfenil)-2-oxoetoksisülfanil]-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]-1-ethanon (19) ve 0,33 g (0,74 mmol) P₄S₁₀ N₂ altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon süresi yaklaşık 1 saattir. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti süzülür, toluen evapore edilir. Kalan kısım 2:1 Hexan/CH₂Cl₂ kolon kromatografisiyle ayrılır. Kolondan ilk olarak (22) no'lu yan ürün sonra sırasıyla (20) ve (21) no'lu maddeler elde edilir.

5-(4-bromofenil)[1,3]ditiyol[4,5-b][1,4]ditiyine-2-tiyon (20):

Şekil.3.11'de gösterilen (20) no'lu madde LR yapılan reaksiyon sonucu % 35 verimle (0.10 g) ve P₄S₁₀ ile yapılan reaksiyon sonucu % 17 verimle (0.11 g) elde edilir.

m.p.: 150-152 °C

δ_H: (CDCl₃, 270 MHz) 7.52 (2H, d, *J* 8.8 Hz, Ph), 7.41 (2H, d, *J* 8.8 Hz, Ph), 6.68 (1H, s, =CH)

δ_C: (CDCl₃, 67.8 MHz) 214.6 (C=S), 141.2, 133.9, 132.1, 129.3, 128.8, 124.1, 118.4

Elementel Analiz: Teorik C % 35.00 Deneysel C % 35.24

Teorik H % 1.32 Deneysel H % 1.56

EIMS *m/z* 377 (M⁺)

6-(4-bromofenil)tiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole-2-tiyon (21):

Şekil.3.11'de gösterilen (20) no'lu madde LR yapılan reaksiyon sonucu %18 verimle (0.052 g) ve P₄S₁₀ ile yapılan reaksiyon sonucu % 2 verimle (0.016 g) elde edilir.

m.p.: 120-123 °C

δ_H: (CDCl₃, 260 MHz) 7.58 (2H, d, *J* 8.6 Hz, Ph), 7.42 (2H, d, *J* 8.6 Hz, Ph), 7.28 (1H, s, Thiophene)

δ_C: (CDCl₃, 67.8 MHz) 213.7 (C=S), 148.6, 139.2, 132.4, 131.7, 132.4, 128.1, 127.1, 115.9

Elementel Analiz: Teorik C % 38.26 Deneysel C % 38.82

Teorik H % 1.45 Deneysel H % 1.36

EIMS *m/z* 345.8 (M⁺)

2,5-di(4-bromofenil)tiyofen (22):

P₄S₁₀ ile reaksiyon sonucunda Şekil.3.11’de gösterilen (22) no’lu madde meydana gelir.

Ürün: 0.066 g Verim: % 10 m.p.:155-157 °C

δ_H:(CDCl₃, 260 MHz) 7.49 (8H, dd, *J* 10.2 Hz, *J* 9.1 Hz, PhBr), 7.25 (2H, s, Tiyofen)

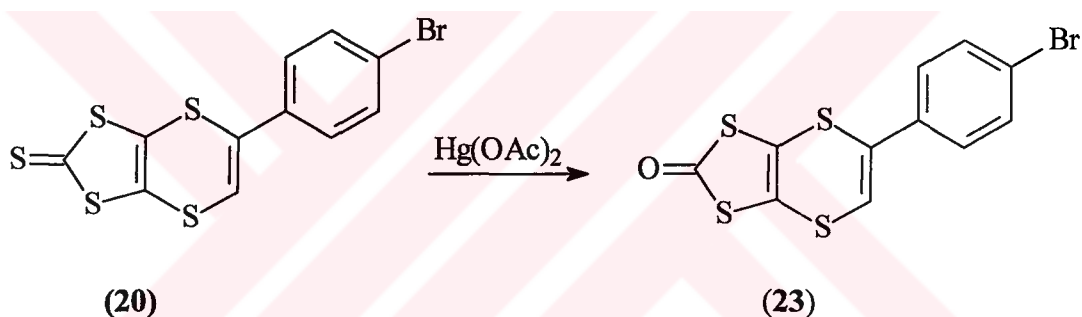
δ_C:(CDCl₃, 67.8 MHz) 143 (C), 133 (C), 132 (CH), 127 (CH), 125 (CH), 122 (C)

Elementel Analiz: Teorik C % 48.73 Deneysel C % 48.55

Teorik H % 2.53 Deneysel H % 2.32

HRMS *m/z* C₁₆H₁₀Br₂S₈ hesaplanan 393.8849 (M⁺); ölçülen 393.8852

3.12. 5-(4-bromofenil)[1,3]ditiyolo[4,5-d][1,4]dithiin-2-one eldesi:



Şekil.3.12. 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-d][1,4]ditiyin-2-one molekülü

0.35 g (9.27 mmol) 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-thione (20) 17.5 ml CHCl₃’de çözülür. 0.73 g (2.29 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 8 ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrate %5’lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir. Şekil.3.12’de gösterilen (23) no’lu beyaz katı madde elde edilir.

Ürün: 0.28 g Verim: % 85 m.p.:135-137 °C

δ_H: (CDCl₃, 270 MHz) 7.5 (2H, d, *J* 8.7, Ph), 7.4 (2H, d, *J* 8.7, Ph), 6.6 (1H, s, =CH),

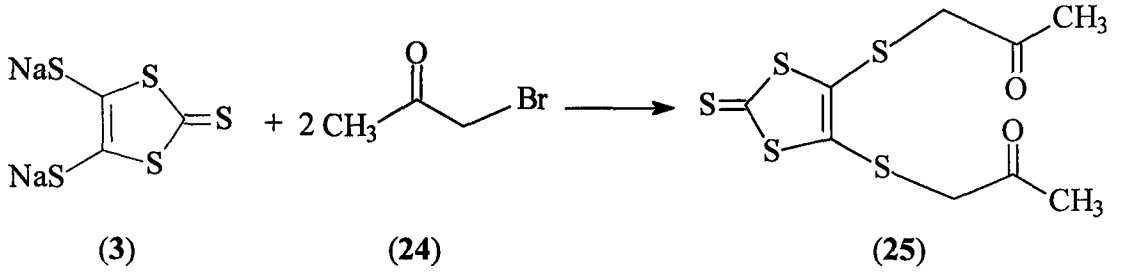
Elementel Analiz: Teorik C % 36.56 Deneysel C % 36.71

Teorik H % 1.38 Deneysel H % 1.23

EIMS *m/z* 361 (M⁺)

IR (nujol) ν 1660 (C=O)

3.13. 1-[5-(2-oxopropilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]aseton eldesi:



Şekil.3.13. 1-[5-(2-oxopropilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]aseton molekülü

2.70 g (11.15mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon disodium tuzu (3) 100ml kuru THF içerisinde çözülür. 2.064g (22.3 mol) kloroaseton (24) 50 ml kuru THF içerisinde çözülerek buz banyosunda yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. Solvent evapore edilir ve kalan kısım CHCl_2 ve H_2O ile ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur. Etanolde kristallendirilir. Şekil.3.13’de gösterilen (25) no’lu portakal renkli madde elde edilir.

Ürün: 2.48 g Verim: % 72 m.p.: 75-78 °C

δ_{H} : (CDCl_3 , 200 MHz) 3.78 (4H, s, SCH_2CO), 2.33 (6H, s, CH_3)

δ_{C} : (CDCl_3 , 50 MHz) 207 (C=S), 200.8 (C=O), 138.3, 46.3, 28.7

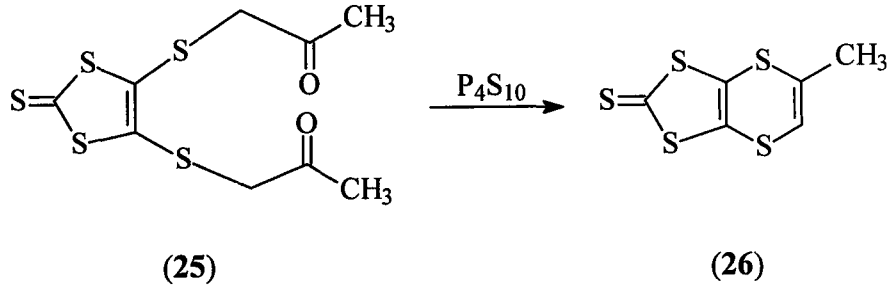
Elementel Analiz: Teorik C % 34.81 Deneysel C % 39.94

Teorik H % 3.24 Deneysel H % 3.35

IR (KBr) ν 1700 (C=O), 1060 (C=S)

FABMS(*m*-nba) m/z 310.8 (M^+)

3.14. 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon eldesi:



Şekil.3.14. 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon molekülü

0.50 g (1.61 mmol) 1-[5-(2-oxopropilsülfanil)-2-tiyoxo-1,3-ditiyol-4-ylsülfanil]aseton (**25**) ve 0.55 g (1.23 mmol) P₄S₁₀ N₂ altında kuru toluende başlangıç maddesi bitene kadar reflux edilir. Reaksiyon süresi yaklaşık 1 saattir. Reaksiyon sonunda oluşan çökelti süzülür, toluen evapore edilir. Kalan kısım 3:1 Hexan/CH₂Cl₂ kolon kromatografisiyle ayrılır ve Şekil.3.13’de gösterilen (**26**) no’lu sarı katı madde elde edilir.

Ürün: 0.19 g Verim: % 52 m.p.:100-102 °C

δ_H:(CDCl₃, 200 MHz) 6.19(1H,s, =CH), 2.19 (3H, s, CH₃)

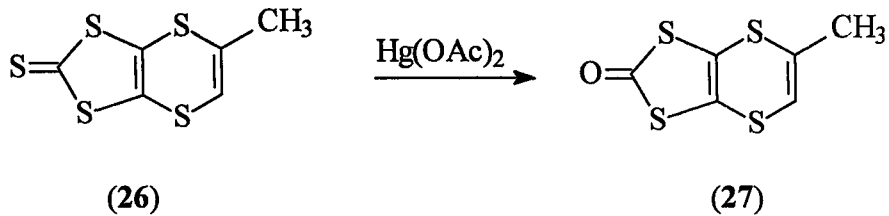
δ_C:(CDCl₃, 67.8 MHz) 213.8 (C=S), 138, 128.4, 22.3

Elementel Analiz: Teorik C % 30.5 Deneysel C % 30.62

Teorik H % 1.69 Deneysel H % 1.40

FABMS(*m*-nba) *m/z* 236 (M⁺)

3.15. 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one oluşumu:



Şekil.3.15. 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one molekülü

0.24 g (1.01 mmol) 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tiyon (**26**) 22 ml CHCl₃’de çözülür. 0.81 g (2.54 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 7 ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrat %5’lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır.

Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve Şekil.3.15’de gösterilen (27) no’lu katı beyaz madde elde edilir.

Ürün: 0.20 g Verim: % 93 m.p.:73-76 °C

δ_H:(CDCl₃, 200 MHz) 6.17(1H,s, =CH), 2.20 (3H, s, CH₃)

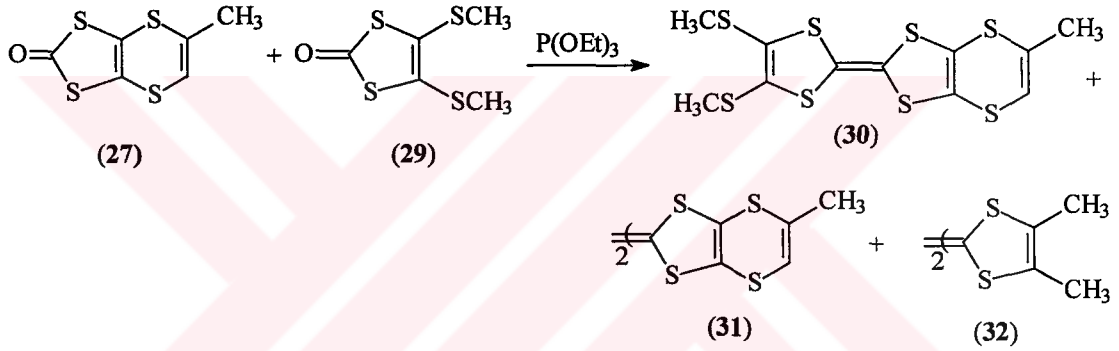
δ_C:(CDCl₃, 67.8 MHz) 195 (C=O), 137.7, 119, 116.7, 107, 22.2

Elementel Analiz: Teorik C % 32.72 Deneysel C % 32.60

Teorik H % 1.81 Deneysel H % 1.63

EIMS *m/z* 220 (M⁺)

3.16. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.16. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (Cross couple) ve self couple maddeler

0.18 g (0.818 mol) 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one (27) ve 0.25 g (1.18 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (29) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃’de N₂ altında 110⁰C’de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve P(OEt)₃ distillenerek alınır. Karışım 3:1 Hexan/CH₂Cl₂ kolon kromatografisiyle ayrılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.16’de gösterilen (32) no’lu madde, ortada cross couple (30) ve son olarak (31) no’lu madde alınır.

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (30):

Ürün: 0.11 g Verim: % 34

δ_H: (CDCl₃, 200 MHz) 6.09 (1H, s, =CH), 2.10 (9H, s, CH₃)

δ_C:(CDCl₃, 67.8 MHz) 137.9, 127.3, 120.1, 117.3, 114.3, 22.2, 19.3

Elementel Analiz: Teorik C % 33.16 Deneysel C % 33.26

Teorik H % 2.51 Deneysel H % 2.21

EIMS m/z 398 (M^+)

5-metil-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine (31):

Şekil.3.16'de gösterilen (31) no'lu madde kolondan en son gelir ve çözünürlüğü azdır.

Ürün: 0.063 g Verim: %19

δ_H : ($CDCl_3$, 200 MHz) 6.09 (2H, s, =CH), 2.11 (6H, s, CH_3)

Elementel Analiz: Teorik C % 35.29 Deneysel C % 35.38

Teorik H % 1.96 Deneysel H % 2.02

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-4,5-(metilsülfanil)-1,3-ditiyole (32):

Şekil.3.16'de gösterilen (32) no'lu madde kolondan ilk olarak gelir ve portakal rengi parlak kristal şeklindedir.

Ürün: 0.072 g Verim: % 23.22

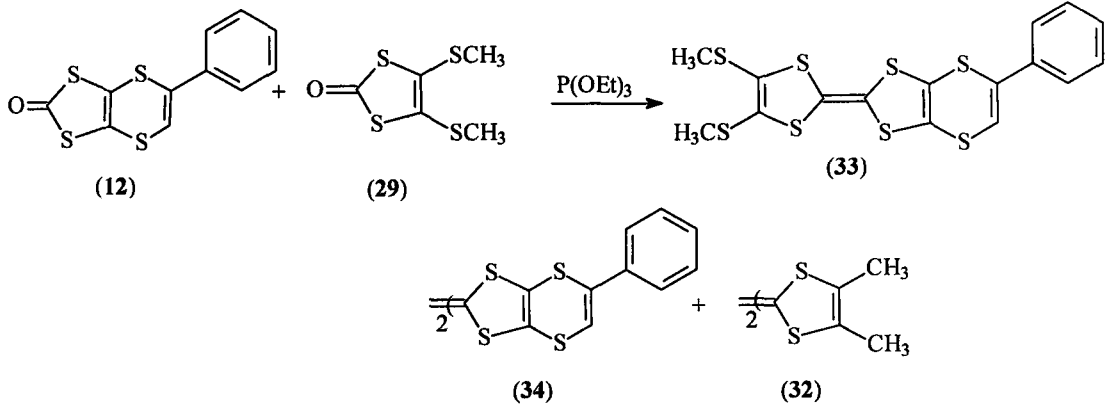
δ_H : ($CDCl_3$, 200 MHz) 2.43 (12H, s, CH_3)

Elementel Analiz: Teorik C % 30.92 Deneysel C % 30.99

Teorik H % 3.09 Deneysel H % 3.10

EIMS m/z 387.8 (M^+)

3.17. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.17. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddeler

0.22 g (1.04 mmol) 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (12) ve 0.44 g (1.57 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (29) 15 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında $110^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve $P(OEt)_3$ distillenerek alınır. Karışım 2:1 Hexan/ CH_2Cl_2 kolon kromatografisiyle ayrılır. Kolondan ilk olarak Şekil.2.17'de gösterilen (32) no'lu madde, ortada cross couple (33) ve son olarak (34) no'lu madde alınır. (32) no'lu maddenin Şekil.3.16'da elde edilen maddeyle aynı olup dataları Şekil.3.16'da verilmiştir.

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine (33):

Ürün: 0,10 g Verim: % 22 m.p.: $54-56^\circ C$

δ_H : ($CDCl_3$, 270 MHz) 7.44 (2H, s, Ph), 7.28 (3H, s, Ph), 6.52 (1H, s, =CH), 2.35 (6H, s, CH_3)

δ_C : ($CDCl_3$, 67.8 MHz) 142.30, 135.4, 129.3, 128.9, 128.7, 128.66, 128.6, 127.2, 118.6, 19.3

Elementel Analiz: Teorik C % 41.7 Deneysel C % 41.35

Teorik H % 2.6 Deneysel H % 2.43

EIMS m/z 460 (M^+)

5-fenil-2-(5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine (34):

Şekil.3.17’de gösterilen (34) no’lu madde kolondan en son gelir ve çözünürlüğü azdır.

Ürün: 0.074 g Verim: % 18 m.p.: 225-227 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.51-7.56 (4H, m, Ph), 7.34-7.40 (6H, m, Ph), 6.61 (1H, s, =CH)

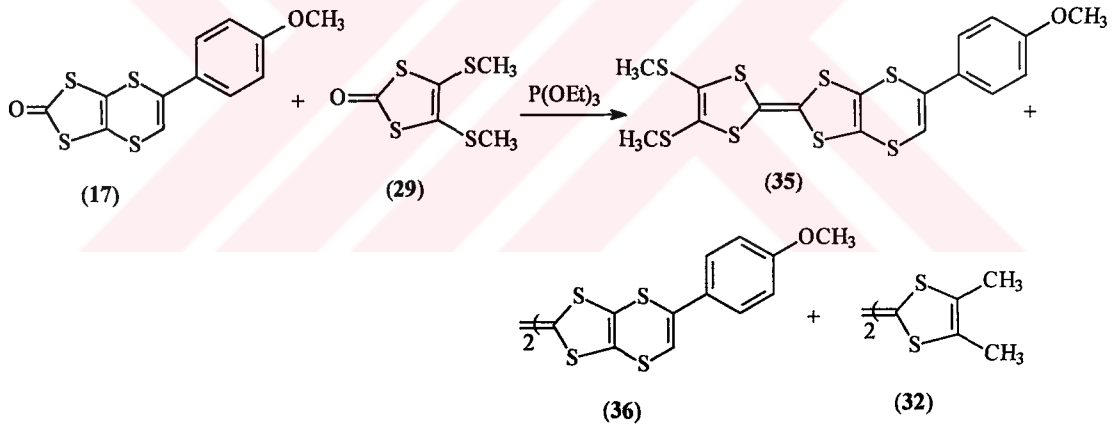
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 142.4, 135.4, 129.4, 128.8, 127.2, 121.4, 121.2, 118.6

Elementel Analiz: Teorik C % 49.60 Deneyisel C % 49.24

Teorik H % 2.25 Deneyisel H % 2.07

EIMS m/z 532 (M⁺)

3.18. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.18. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddeler

0.14 g (0.48 mmol) 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (17) ve 0.29g (0.062mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (29) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃’de N₂ altında 110°C’de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve P(OEt)₃ distillenerek alınır. Karışım 1:1 Hexan/CH₂Cl₂ kolon kromatografisiyle ayrılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.18’de gösterilen (32) no’lu madde, ortada cross couple (35) ve son olarak (36) no’lu madde alınır. (32) no’lu maddenin Şekil.3.16’da elde edilen maddeyle aynı olup dataları 3.16’da verilmiştir.

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (35):

Ürün: 0.032 g Verim: % 23 m.p.: 110-113 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.5 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ph), 6.87 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ph), 6.45 (1H, s, =CH), 3.8 (3H, s, OCH₃), 2.4 (6H, s, CH₃)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 149.9, 142.45, 128.81, 128.65, 127.82, 121.39, 116.60, 116.0, 114.25, 114.1, 55.37, 19.28

Elementel Analiz: Teorik C % 41.60 Deneysel C % 41.45

Teorik H %2.85 Deneysel H % 2.52

EIMS *m/z* 490 (M⁺)FABMS (*m-nba*) *m/z* 490 (M⁺)

5-(4-bromfenil)-2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-b]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden][1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (36):

Şekil.3.18'de gösterilen (36) no'lu madde kolondan en son gelir ve çözünürlüğü azdır.

Ürün: 0.039 g Verim: % 15

δ_H : (DMSO-*d*₆, 270 MHz) 7.54 (4H, d, *J* 8.8 Hz, Ph), 6.98 (4H,d, *J* 8.8 Hz, Ph), 7.05 (2H, s, =CH)

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.49 (4H, d, *J* 8.8 Hz, Ph), 6.87 (4H,d, *J* 8.8 Hz, Ph), 6.46 (2H, s, =CH)

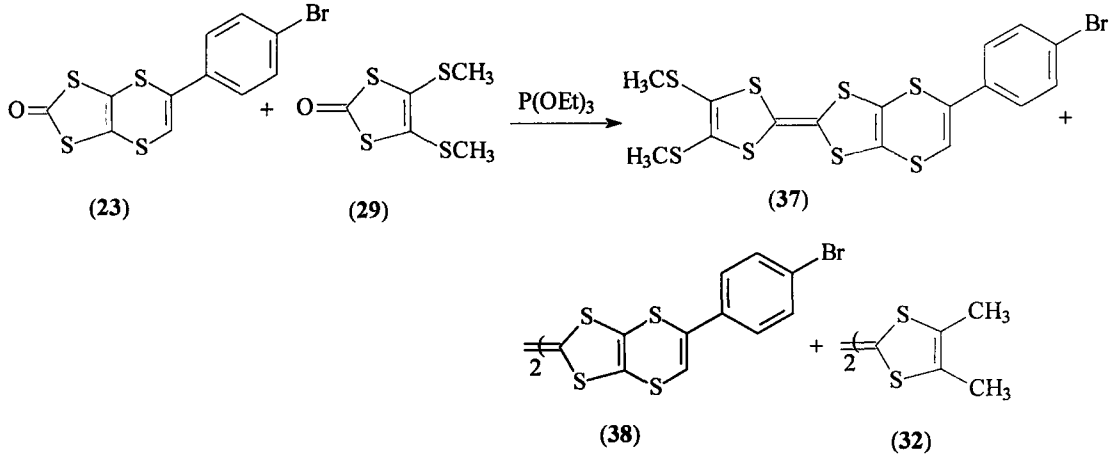
Elementel Analiz: Teorik C % 48.64 Deneysel C % 48.50

Teorik H %2.70 Deneysel H % 2.58

HRMS *m/z* C₂₄H₁₆O₂S₈ hesaplanan 591.8916 (M⁺); ölçülen 591.8928

3.19. 5-(4-bromfenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-

yliden][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.19. 5-(4-bromfenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddeler

0.18 g (0.49 mmol) 5-(4-bromofenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (23) ve 0.164 g (0.78 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (29) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃'de N₂ altında 110⁰C'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve P(OEt)₃ distillenerek alınır. Karışım 2:1 Hexan/CH₂Cl₂ kolon kromatografisiyle ayrılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.19'de gösterilen (32) no'lu madde, ortada cross couple (37) ve son olarak (38) no'lu madde alınır. (32) no'lu maddenin Şekil.3.16'da elde edilen maddeyle aynı olup dataları 3.16'da verilmiştir.

5-(4-bromfenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine (37):

Ürün: 0.065 g Verim: % 25 m.p.:153-155 ⁰C

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.5 (2H, d, *J* 8.7, Ph), 7.4 (2H, d, *J* 8.7, Ph), 6.61 (1H, s, =CH), 2.4 (6H, s, CH₃)

Elementel Analiz: Teorik % C 35.60 Deneyisel C % 35.25

Teorik %H 2.04 Deneyisel % H 2.22

HRMS *m/z* C₁₆H₁₁BrS₈ hesaplanan 537.7809 (M⁺); ölçülen 537.7820

5-(4-bromfenil)-2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden][1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyine (38):

Şekil.3.19’de gösterilen (38) no’lu madde kolondan en son gelir ve çözünürlüğü azdır.

Ürün: 0.050 g Verim: % 15

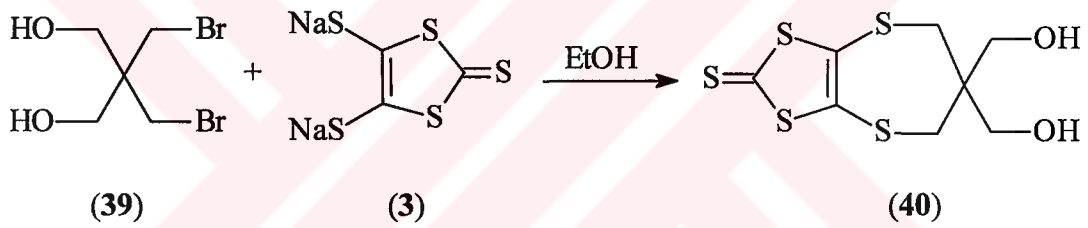
δ_H : (DMSO- d_6 , 270 MHz) 7.57 (4H, d, J 7.2 Hz, Ph), 7.54 (4H,d, J 7.2 Hz, Ph), 7.24 (2H, s, =CH)

Elementel Analiz: Teorik C % 38.26 Deneysel C % 38.45

Teorik H % 1.45 Deneysel H % 1.53

EIMS m/z 690 (M^+)

3.20. 6,6-Bis(hidroksimetil)-6,7-dihyro-5H-[1,3]-ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine-2-tiyone oluşumu:



Şekil.3.20. 6,6-Bis(hidroksimetil)-6,7-dihyro-5H-[1,3]-ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine-2-tiyone oluşumu

1.00 g (3.8 mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyone disodium tuzu (3) 50 ml absolute etanolde çözülür. 0.92 g (3.8 mmol) 2,2-bis(brommetil)-1,3-propanediol (39) 20ml absolute etanolde çözülerek damlatma hunisinden yavaş yavaş ilave edilir. Bu karışım 1 gece reflux edilir. Solvent evapore edilir. Kalan katı kısım yarım saat toluende (25 ml) kaynatılır ve aktif kömür eklendikten sonra filtre edilir. Süzme işlemiyle sarı parlak çökelti oluşur. Daha saf diol elde etmek için toluende tekrar kristallendirilir. Şekil.3.20’da gösterilen (40) no’lu madde elde edilir.

Ürün: 0.22 g Verim: % 15-25 m.p.: 224-234⁰C

δ_H : (DMSO- d_6 , 270 MHz) 4.75 (2H, t, J 5.2 Hz, 2x OH), 3.54 (4H, d, J 4.9 Hz, 2x OCH₂), 2.85 (4H, s, 2xSH₂)

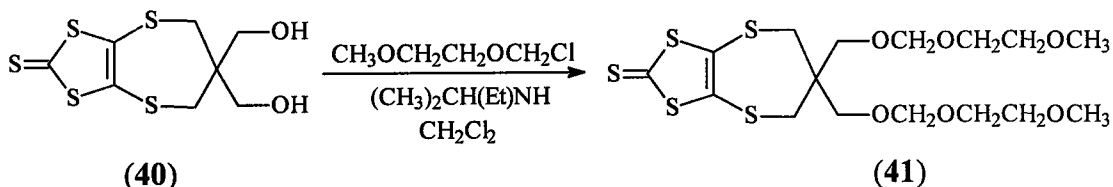
δ_C : (DMSO- d_6 , 67.8 MHz) 210.55 (C=S), 138.67 (2x=CH), 62.31 (2xOCH₂), 44.94 (2xSH₂), 36.0 (C)

Elementel Analiz: Teorik C % 32.40 Deneysel C % 32.10

Teorik H % 3.40 Deneysel H % 3.20

CIMS m/z 299 (M+1)⁺

3.21. 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihyro-5H-[1,3]-ditiyolo[4,5-b]-[1,4]-ditiyepin-2-tiyone oluşumu:



Şekil.3.21. 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihyro-5H-[1,3]-ditiyolo[4,5-b]-[1,4]-ditiyepin-2-tiyone oluşumu

4.75 g (16mmol) 6,6-Bis(hidroksimetil)-5,6-dihyro-7H-1,3-ditiyolo[4,5-b]ditiyepin-2-tiyone (40) ve 42 ml diisopropiletilamin 50 ml kuru CH₂Cl₂ çözülür. 50 ml kuru CH₂Cl₂'de çözülmüş olan metoksietoksimetilklorür 0⁰C'de damlatma hunisinden yavaş yavaş damlatılır. Karışım oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. 50 ml H₂O, 0.5N HCl (2x 50 ml) ve 50ml H₂O ile ekstraksiyon yapılır. Organik kısım Na₂SO₄ ile kurutulur, süzülür ve solvent evapore edilir. Sarı katı madde etanolde kristallendirilir ve Şekil.3.21'de gösterilen (41) no'lu madde elde edilir.

Ürün: 7.20 g Verim: % 95 m.p.: 74-76⁰C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 4.60 (4H, s, 2xOCH₂O), 3.55 (12H, m, 2xOCH₂CH₂O- ve 2xCH₂O), 3.39 (6H, s, 2x OCH₃), 2.90 (4H, s, 2xSH₂)

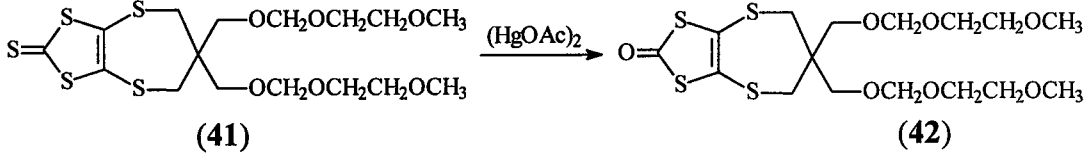
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 210.93 (S=C), 138.35 (2x=CH), 95.76 (O-CH₂-O), 71.8 (2x CH₃OCH₂CH₂), 69.5 (br, 2xCH₂O), 67.1 (2xCH₃OCH₂), 59.1 (2x OCH₃), 44.3 (2xSCH₂), 37.10 (C)

Elementel Analiz: Teorik C % 40.50 Deneysel C % 40.53

Teorik H % 5.60 Deneysel H % 5.80

CIMS m/z 492 ([M+NH₃+H]⁺, % 25)

3.22. 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-5,6-dihidro-7H-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]-1,4-ditiyepin-2-tiyone oluşumu:



Şekil.3.22. 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-5,6-dihidro-7H-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]-1,4-ditiyepin-2-tiyone oluşumu

7.63 g (16mmol) 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5H-[1,3]-ditiyolo[4,5-*b*]-[1,4]-ditiyepin-2-tiyone (**41**) ve 12.7 g (0.04mol) Hg(OAc)₂ (civaasetat) 150ml CHCl₃'de çözülür. 39ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrate %5'lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir. Şekil.3.22'de gösterilen (**42**) no'lu viskoz parlak kahverengi sıvı elde edilir.

Ürün: 7.19 g Verim: % 97 m.p.: 35-37⁰C

δ_H: (CDCl₃, 270 MHz) 4.65 (4H, s, 2x OCH₂O), 3.55 (8H, m, 2xOCH₂-CH₂O), 3.70 (4H, s, 2xCH₂O), 3.53 (6H, s, 2x OCH₃), 2.80 (4H, s, 2xSCH₂)

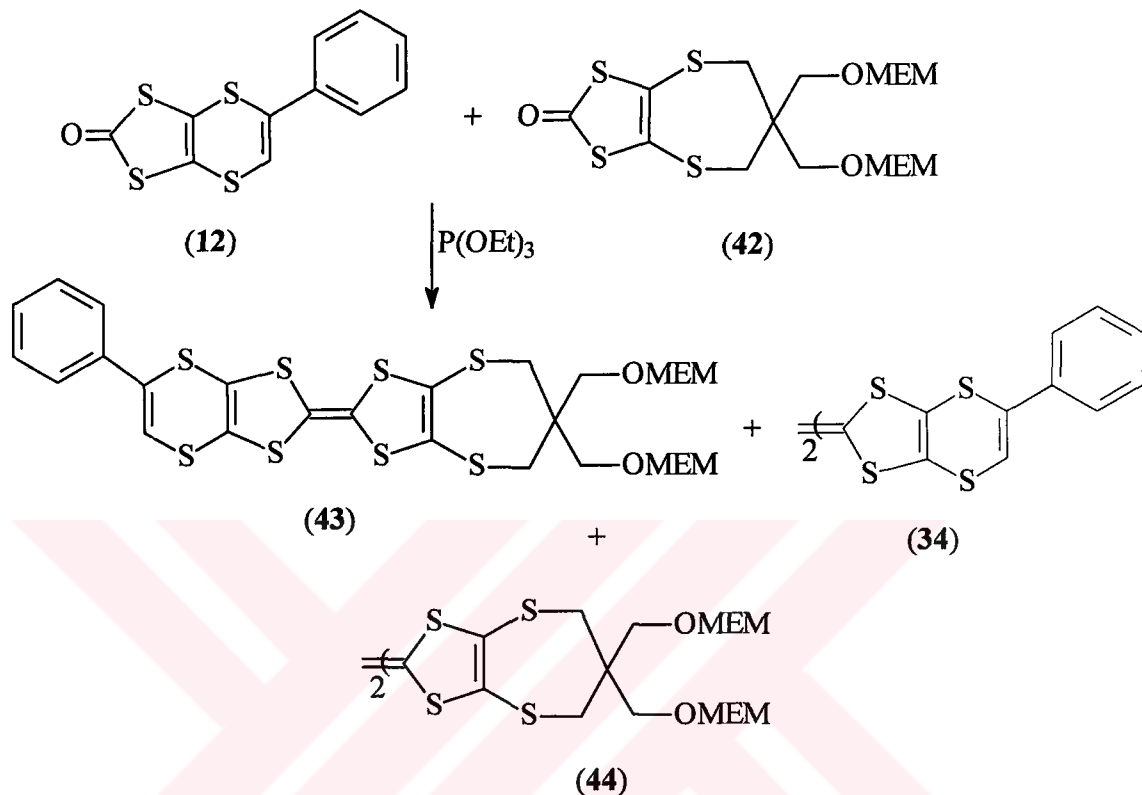
δ_C: (CDCl₃, 67.8 MHz) 189.44 (S=C), 128.79 (2x=C), 95.70 (2x OCH₂O), 71.63 & 66.97 (2xOCH₂CH₂O), 69.47 (2xCH₂O), 59.01 (2xOCH₃), 43.07 (2xSCH₂), 37.12 (C)

Elementel Analiz: Teorik C % 41.90 Deneysel C % 41.74

Teorik H % 5.71 Deneysel H % 5.79

CIMS 476 ([M+NH₃+H]⁺, % 35)

3.23. 6,6-Di(2-metoksietoksümetil)-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.23. 6,6-Di(2-metoksietoksümetil)-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu

0.30 g (1,06 mmol) 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (12) ve 0.48g (1.04 mmol) 6,6-Bis(metoksietoksümetil)-5,6-dihidro-7H-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]-1,4-ditiyepin-2-tiyone (42) 20 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında $110^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve $P(OEt)_3$ distillenerek alınır. Karışımı ayırmak için iki farklı solvent sistemi kullanılır. Şekil.3.23'de gösterilen (34) no'lu madde (2:1) Hexan/ CH_2Cl_2 ile ve (3:1) Etilasetat/Hexan ile crosscouple (43) ve diğer self couple (44) madde elde edilir. (34) no'lu maddenin dataları 3.17'de verilmiştir.

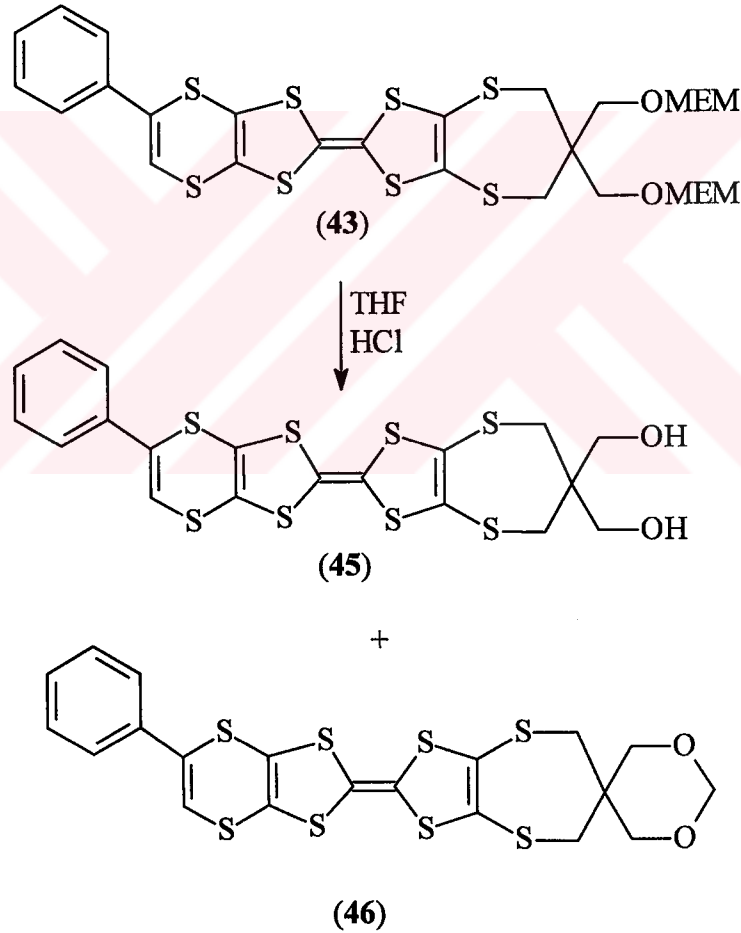
6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin (43):

Ürün: 0.20 g Verim: % 27

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.44-7.50 (2H, m, Ph), 7.25-7.29 (3H, m, Ph), 6.59 (1H, s, =CH), 4.69 (4H, s, 2x OCH₂O), 3.52-3.58 (8H, m, 4x OCH₂), 3.45-3.50 (4H, m, 2x OCH₂CH₂O), 3.39 (6H, s, 2x OCH₃), 2.75 (4H, s, 2x SCH₂)

HRMS m/z C₂₇H₃₂O₆S₈ hesaplanan 709.0235 ; ölçülen 709.0238

3.24. 6-Hidroksimetil-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol eldesi:



Şekil.3.24. 6-Hidroksimetil-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol eldesi

0.20 g (0.28 mmol) 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-

b][1,4]ditiyepin (43) 10 ml THF'de çözülür. 5 ml % 20 HCl v 5 ml H₂O karışımı 0°C'de yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 2 gece karışır. Katı sodyumkarbonat ile nötralize edilir. THF'li kısım dekante edilir ve kalan karışıma (2x30 ml) THF ilave edilerek ekstraksiyon balonundan organik kısım alınır. THF'li kısımlar birleştirilir. Na₂SO₄ ile kurutulur. Solvent evapore edilir. Karışım (7:3) Hexan/Etilasetat ile yapılan kolon kromatografisi sonucu Şekil.3.24'de gösterilen (46) no'lu madde alınır daha sonra solvent sistemi (1:3) Hexan/Etilasetat ile değiştirilerek (45) no'lu ürün elde edilir.

6-Hidroksimetil-2-(5-fenil)[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol (45):

Ürün: 0.05 g Verim: %33 m.p.: 182-184 °C

δ_H: (DMSO-*d*₆, 270 MHz) 7.57-7.62 (2H, m, Ph), 7.40-7.43 (3H, m, Ph), 7.21 (1H, s, =CH), 4.61 (2H, brm, OH), 3.55 (4H, d, *J* 5.18 Hz, 2x OCH₂), 2.72 (4H, s, 2x SCH₂)

Elementel Analiz: Teorik C % 42.85 Deneysel C % 42.83

Teorik H % 3.00 Deneysel H % 2.98

FABMS *m/z* 532 (M⁺)

6-Hidroksimetil-2-(5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol (46):

Ürün: 0.015 gr Verim: % 10

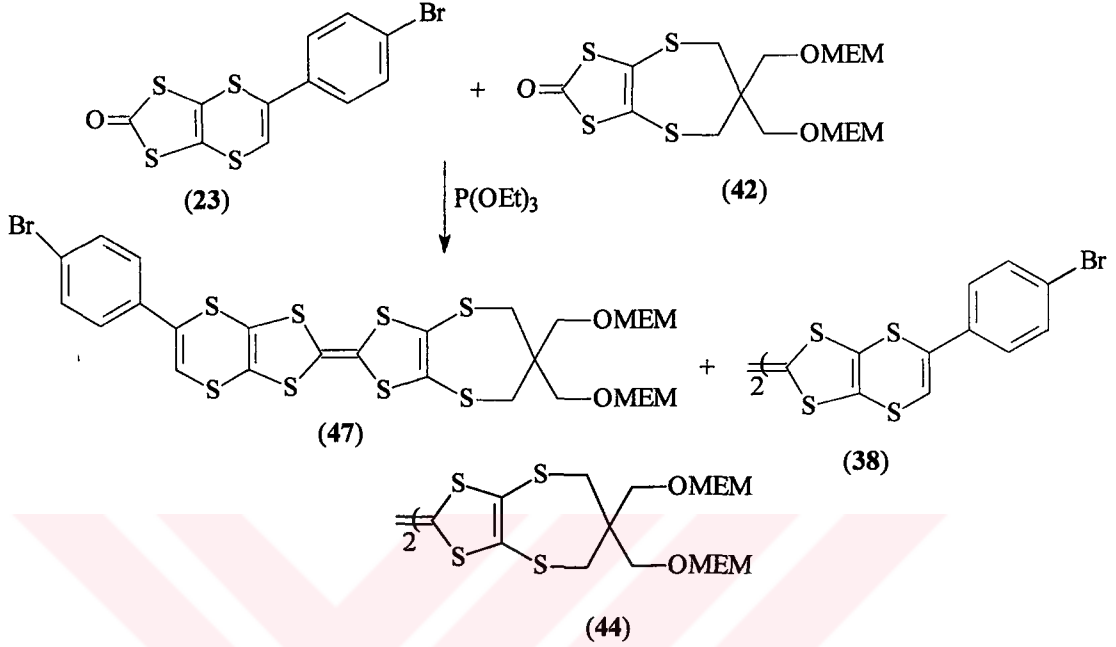
δ_H: (CDCl₃, 270 MHz) 7.44-7.50 (2H, m, Ph), 7.33-7.36 (3H, m, Ph), 6.6 (1H, s, =CH), 4.80 (2H, s, OCH₂O), 3.88 (4H, s, 2x OCH₂), 2.76 (4H, s, 2x SCH₂)

Elementel Analiz: Teorik C % 44.11 Deneysel C % 44.8

Teorik H % 2.94 Deneysel H % 2.93

FABMS *m/z* 544 (M⁺)

3.25. 2-[5-(4-Bromfenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.25. 2-[5-(4-Bromfenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin ve self couple maddelerin oluşumu

0.19 g (0.52 mmol) 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (23) ve 0.24 g (0.52 mmol) 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-5,6-dihidro-7H-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]-1,4-ditiyepin-2-tiyone (42) 20 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında $110^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve $P(OEt)_3$ distillenerek alınır. Karışımı (3:1) Etilasetat/Hexan ile kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.25'de gösterilen (38) no'lu self couple, ortada cross couple (47) ve son olarak (44) no'lu self couple madde elde edilir. Cross couple kırmızı viskoz bir maddedir. (38) no'lu maddenin dataları 3.19'da verilmiştir.

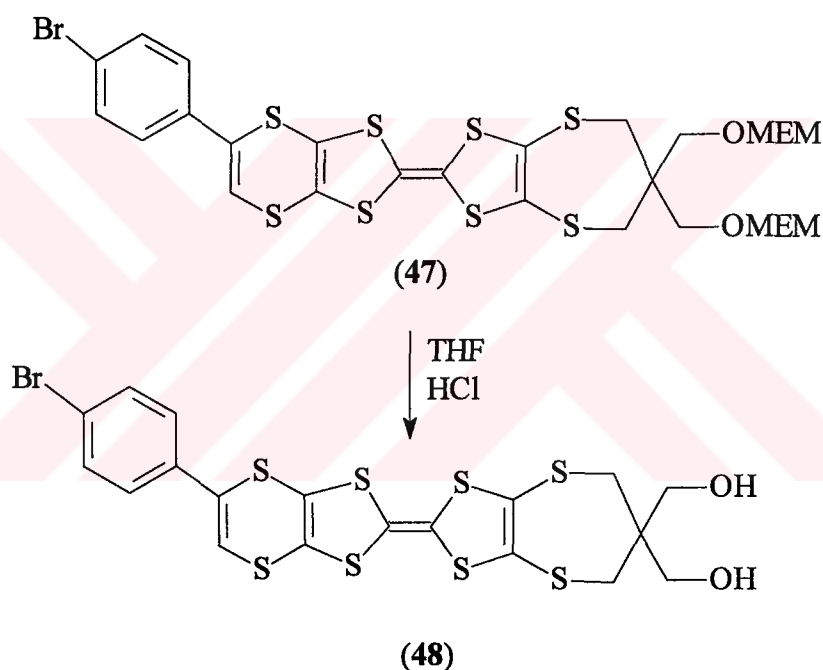
2-[5-(4-Bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin (47):

Ürün: 0.12 g Verim: % 29

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.46 (2H, d, *J* 8.60 Hz, Ph), 7.37 (2H, d, *J* 8.60 Hz, Ph), 6.59 (1H, s, =CH), 4.67 (4H, s, 2x OCH₂O), 3.63-3.58 (8H, m, 4x OCH₂), 3.55-3.51 (4H, m, 2x OCH₂), 3.37 (6H, s, 2x OCH₃), 2.73 (4H, s, 2x SCH₂)

FABMS *m/z* 788 (M+1)

3.26. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6-hidroksimetil-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol eldesi:



Şekil.3.26. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6-hidroksimetil-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin-6-ylmetanol eldesi

0.12 g (0.15 mmol) 2-[5-(4-Bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepin (47) 10ml THF'de çözülür. 5 ml %20 HCl v 5 ml H₂O karışımı 0°C'de yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 2 gece karışır. Katı sodyumkarbonat ile nötralize edilir. THF'li kısım dekante edilir ve kalan karışıma (2x30 ml) THF ilave edilerek ekstraksiyon balonundan organik kısım alınır. THF'li kısımlar birleştirilir. Na₂SO₄ ile kurutulur. Solvent evapore edilir. Kalan kısım (1:3) Hexan/Etilasetat ile

kolon kromatografisiyle saflaştırılarak Şekil.3.26'da gösterilen (48) no'lu ürün elde edilir.

Ürün: 20 mg Verim: % 21.5 m.p:130-131⁰C

δ_H : (DMSO-*d*₆, 270 MHz) 7.62 (2H, d, *J* 8.68 Hz, Ph), 7.54 (2H, d, *J* 8.68 Hz, Ph) 7.29 (1H, s, =CH), 4.61 (2H, br, OH), 3.55 (4H, d, *J* 4.82 Hz, 2xOCH₂), 2.75 (4H, s, 2xSCH₂)

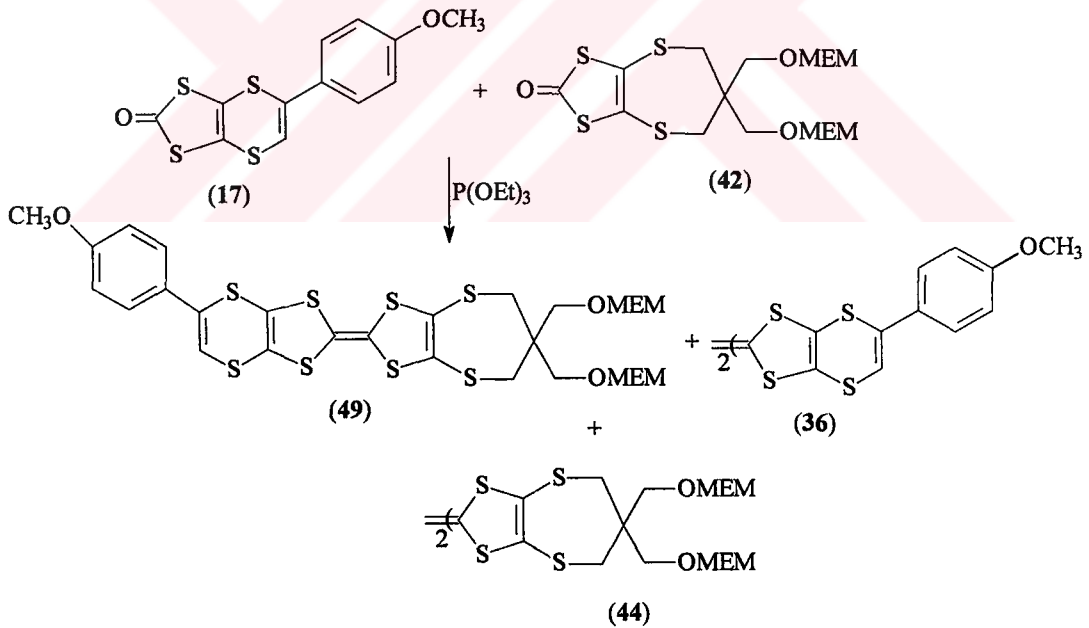
δ_C : (DMSO-*d*₆, 270 MHz) 138.45 (CH=), 135.20 (C=), 133.97 (CH=), 132.08 (C=), 128.93 (C=), 122.97 (CH=), 121.64 (CH=), 62.0 (br, C-OH), 45.12 (C-S), 36.29 (C=)

Elementel Analiz: Teorik C % 37.31 Deneysel C % 37.45

Teorik H % 2.45 Deneysel H % 2.71

EIMS *m/z* 611 (M⁺)

3.27. 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.27. 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu

0.14 g (0.44 mmol) 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine-2-tyone (17) ve 0.30 g (0.65 mmol) 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-5,6-dihidro-7H-1,3-

ditiyolo[4,5-*b*]-1,4-ditiyepin-2-tiyone (42) 20 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃'de N₂ altında 110⁰C'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve P(OEt)₃ distillenerek alınır. Karışımı (3:1) Etilasetat/Hexan ile kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.27'de gösterilen (36) no'lu self couple, ortada cross couple (49) ve son olarak (44) no'lu self couple madde elde edilir. (36) no'lu maddenin dataları 3.18'de verilmiştir.

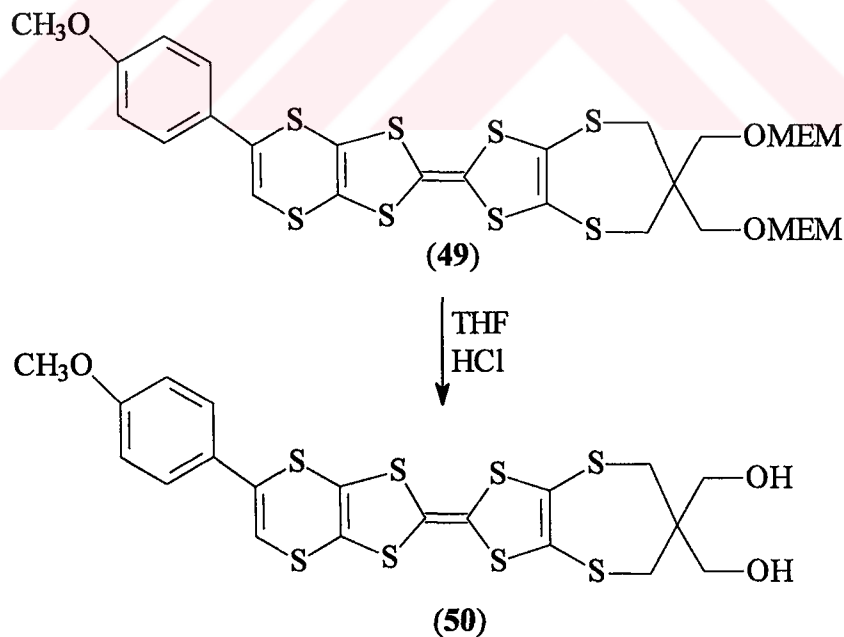
6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)2-[5-(4-metoksifenil)][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine (49):

Ürün: 0.13 g Verim: % 40

δ_H: (CDCl₃, 200 MHz) 7.47 (2H, d, *J* 8.44 Hz, Ph), 6.87 (2H, d, *J* 8.44 Hz, Ph), 6.46 (1H, s, =CH), 4.70 (4H, s, 2x OCH₂O), 3.63-3.58 (8H, m, 4x OCH₂), 3.55-3.51 (4H, m, 2x OCH₂), 3.37 (6H, s, 2x OCH₃), 2.73 (4H, s, 2x SCH₂)

FABMS *m/z* 788 (M+1)

3.28. 6-Hidroksimetil-2-[5-(4-metoksifenil)][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine-6-ylmetanol eldesi:



Şekil.3.28. 6-Hidroksimetil-2-[5-(4-metoksifenil)][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine-6-ylmetanol eldesi

0.12 g (0.162 mmol) 6,6-Di(2-metoksietoksimetoksimetil)2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo [4,5-*b*][1,4]ditiyepine (49) 10ml THF'de çözülür. 5 ml % 20 HCl ve 5 ml H₂O karışımı 0°C'de yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 2 gece karışır. Katı sodyumkarbonat ile nötralize edilir. THF'li kısım dekante edilir ve kalan karışıma (2x30 ml) THF ilave edilerek ekstraksiyon balonundan organik kısım alınır. THF'li kısımlar birleştirilir. Na₂SO₄ ile kurutulur. Solvent evapore edilir. Kalan kısım (1:3) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisiyle saflaştırılarak Şekil.3.28'de gösterilen (50) no'lu ürün elde edilir.

Ürün: 34 mg Verim: % 34

δ_H : (THF, 200 MHz) 7.40 (2H, d, *J* 8.77 Hz, Ph), 6.79 (2H, d, *J* 8.77 Hz, Ph), 6.62 (1H, s, =CH), 4.65 (2H, br, OH), 3.68 (3H, s, OCH₃)

δ_C : (THF, 67.5 MHz) 142.50 (CH=), 129.94 (CH=), 129.27 (C=), 128.66 (CH=), 122.61 (CH=), 117.95 (CH=), 117.15 (C=), 114.95 (C=), 64.84 (br, C-OH), 55.60 (OCH₃), 46.26 (C-S), 37.52 (C=)

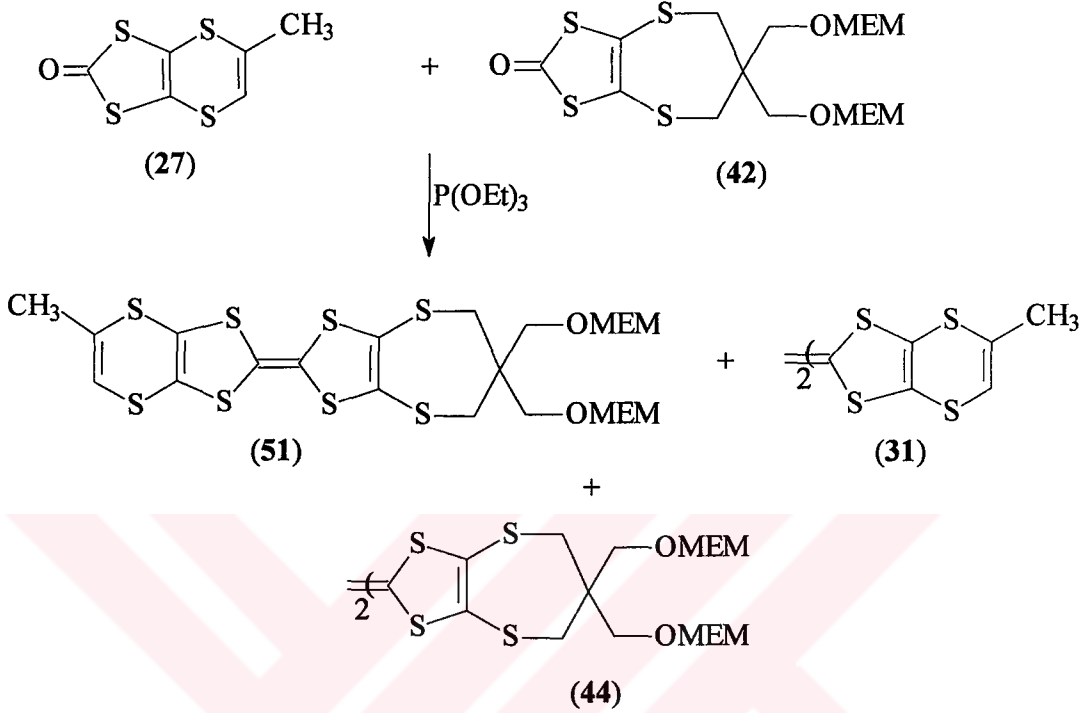
Elementel Analiz: Teorik C % 42.70 Deneysel C % 42.80

Teorik H % 3.20 Deneysel H % 3.29

EIMS *m/z* 561.9008 (M⁺) HRMS C₂₀H₁₈S₈O₃ 561.9021

FABMS *m/z* 561.8 (M+1)

3.29. 6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-metill[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu:



Şekil.3.29. 6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyepine ve self couple maddelerin oluşumu:

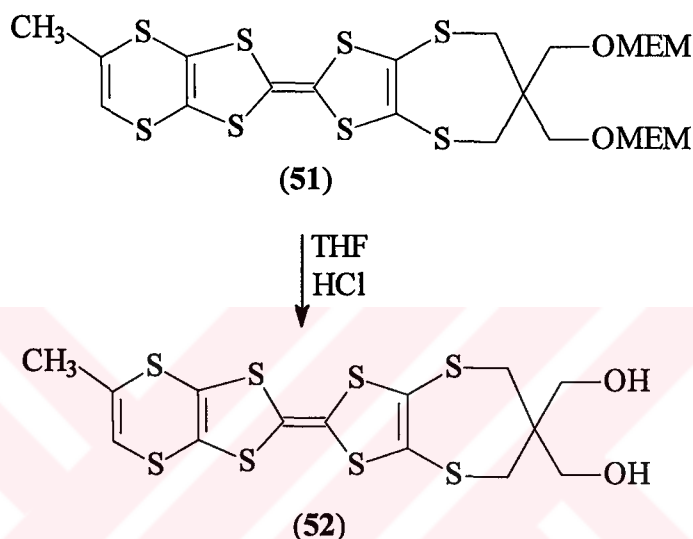
0.13 g (0.59 mmol) 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-one (27) ve 0.40 g (0.88 mmol) 6,6-Bis(metoksietoksimetoksimetil)-5,6-dihidro-7H-1,3-ditiyolo[4,5-b]-1,4-ditiyepin-2-tiyone (42) 20 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında 110^0C 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür ve $P(OEt)_3$ distillenerek alınır. Karışımı (3:2) Etilasetat/Hexan ile kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.29'da gösterilen (31) no'lu self couple, ortada cross couple (51) ve son olarak (44) no'lu self couple madde elde edilir. (31) no'lu maddenin dataları 3.16'da verilmiştir.

6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-b][1,4]ditiyepine (51):

Ürün: 0.16 g Verim: % 42.16

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 6.08 (1H, s, =CH), 4.66 (4H, s, 2x OCH₂O), 3.69-3.60 (8H, m, 4x OCH₂), 3.54-3.50 (4H, m, 2x OCH₂), 3.36 (6H, s, 2x OCH₃), 2.72 (4H, s, 2x SCH₂), 2.72 (3H, s, CH₃)
FABMS m/z 645.9 (M⁺)

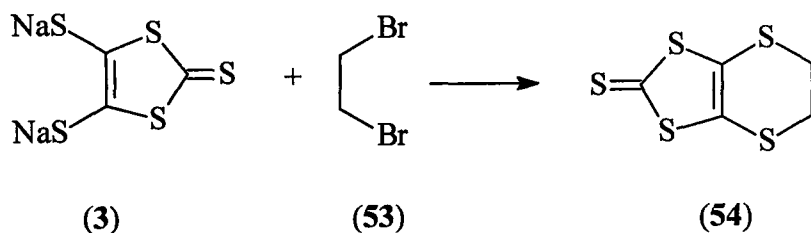
3.30. 6-hidroksimetil-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine-6-ylmetanol eldesi:



Şekil.3.30. 6-hidroksimetil-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine-6-ylmetanol eldesi:

0.16 g (0.247 mmol) 6,6-di(2-metoksietoksimetoksimetil)-2-(5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-6,7-dihidro-5H-[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyepine (51) 10ml THF'de çözülür. 5 ml % 20 HCl v 5 ml H₂O karışımı 0°C'de yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 2 gece karışır. Katı sodyumkarbonat ile nötralize edilir. THF'li kısım dekante edilir ve kalan karışıma (2x30 ml) THF ilave edilerek ekstraksiyon balonundan organik kısım alınır. THF'li kısımlar birleştirilir. Na₂SO₄ ile kurutulur. Solvent evapore edilir. Kalan kısım (1:3) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisiyle saflaştırılarak Şekil.3.30'da gösterilen (52) no'lu ürün elde edilir. Fakat elde edilen maddelerin NMR ile yapılan karakterizasyon işlemleri sonucu maddenin bozunmuş olduğu tespit edildi.

3.31. 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]1,4-ditiyin-2-tiyon eldesi:



Şekil.3.31. 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]1,4-ditiyin-2-one eldesi

9.68 g (40 mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyone disodium tuzu (3) 200 ml metanolde çözülür. 7.52 g (40 mmol) 1,2-dibrometan (53) 50 ml metanolde çözülerek 10 dakika içerisinde damla damla ilave edilir. 1 gece oda sıcaklığında karışır. Sarı çökelek elde edilir. Süzülür ve soğuk 100 ml etanol ile yıkanır, vakumda kurutulur. $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (1:1)'de kristallendirilir. Şekil.3.31'de gösterilen (54) no'lu maddenin parlak kristalleri elde edilir.

Ürün: 4.92 g Verim: % 55 m.p.: 119-120°C

δ_{H} : (CHCl_3 , 200 MHz) 3.43 (4H, s, CH_2)

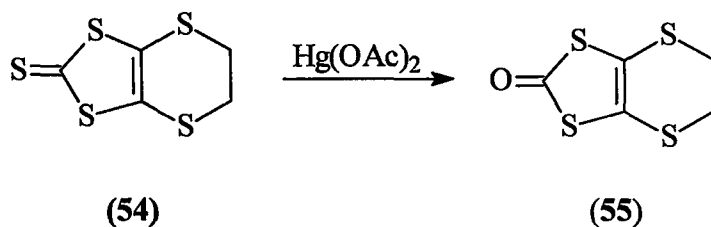
δ_{C} : (THF, 67.5 MHz) 207.8 (C=S), 122.75 (C=), 29.62 (CH_2),

Elementel Analiz: Teorik C % 26.76 Deneysel C % 26.44

Teorik H % 1.80 Deneysel H % 1.67

EIMS m/z 224 (M^+)

3.32. 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]1,4-ditiyin-2-one eldesi:



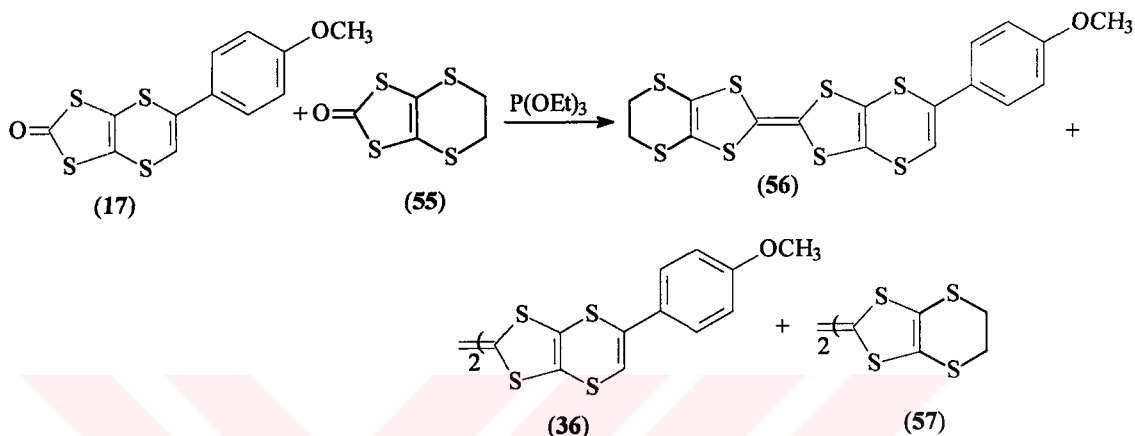
Şekil.3.32. 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]1,4-ditiyin-2-one eldesi

0.48 g (2.14 mmol) 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]1,4-ditiyin-2-tiyone 15 ml CHCl_3 'de çözülür. 1.70 g (5.33 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (civa asetat) ve 4 ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrate %5'lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H_2O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve Şekil.3.32'de gösterilen (55)

no'lu kirli beyaz katı madde elde edilir. Karakterize edilmeden diğer adımlarda kullanıldı.

Ürün: 0.39 g Verim: % 90

3.33. 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.33. 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin ve self couple maddelerin eldesi:

0.10 g (0.32 mmol) 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (17) ve 0.10 g (0.48 mmol) 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (55) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃'de N₂ altında 110⁰C'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda P(OEt)₃ tekrar distillenerek geri alınır. Karışıma CH₂Cl₂ ilave edilir. Birkaç kez çöktürme işlemi yaptıktan sonra toplanan filtrata (1:1) CH₂Cl₂/Hexan karışımıyla kolon kromatografisi yapılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.33'de gösterilen (36) no'lu madde, ortada cross couple (56) ve son olarak (57) no'lu madde alınır. (57) no'lu maddenin çözünürlüğü çok az olup literatürde "ET" olarak adlandırılır. (36) no'lu maddenin Şekil.3.18'de elde edilen maddeyle aynı olup dataları 3.18'de verilmiştir.

2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin (56):

Ürün: 0.0312 g Verim: % 20 m.p.: 165-167 ⁰C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.47 (2H, d, *J* 8.7 Hz, Ph), 6.87 (2H, d, *J* 8.7 Hz, Ph), 6.72 (1H, s, =CH), 3.81 (3H, s, CH₃), 3.3 (4H, s, 2xCH₂)

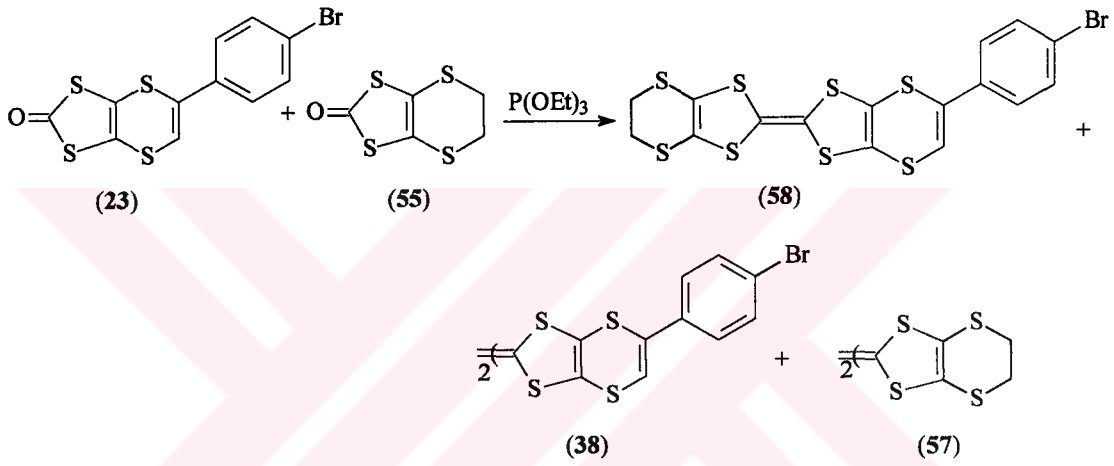
δ_C : (CDCl₃, 67.5 MHz) 129 (CH), 114 (CH), 55 (OCH₃), 30 (CH₂)

Elementel Analiz: Teorik C % 41.80 Deneysel C % 41.66

Teorik H % 2.46 Deneysel H % 2.51

HRMS *m/z* C₁₇H₁₂OS₈ hesaplanan 487.8653 (M⁺);ölçülen 487.8659

3.34. 4-[2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-5-yl]fenilbromid ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.34. 4-[2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)][1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-5-yl]fenilbromid ve self couple maddelerin eldesi

0.32 g (0.88 mmol) 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (23) ve 0.27 g (1.29 mmol) 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*]1,4-ditiyin-2-one (55) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃'de N₂ altında 110⁰C'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda P(OEt)₃ tekrar distillenerek geri alınır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür. Filtrat sadece THF'de çözünüyor. Karışım silikaya absorbe edilerek (1:2) CH₂Cl₂/Hexan ile kolon yapılır. Çökelek kısmında hem ET (57) hem de crosscouple (58) bulunmaktadır. THF'de çözüp silikagele absorbe edilerek (1:2) CH₂Cl₂/Hexan ile kolon kromatografisi yapılır ve Şekil 3.34'de gösterilen maddeler elde edilir.

4-[2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-5-yl]fenilbromid (58):

Ürün: 0.084 g Verim: % 18 m.p.:173-175 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.48 (2H, d, *J* 6.7 Hz, Ph), 7.4 (2H, d, *J* 6.7 Hz, Ph), 6.61 (1H, s, =CH), 3.30 (4H, s, 2xCH₂)

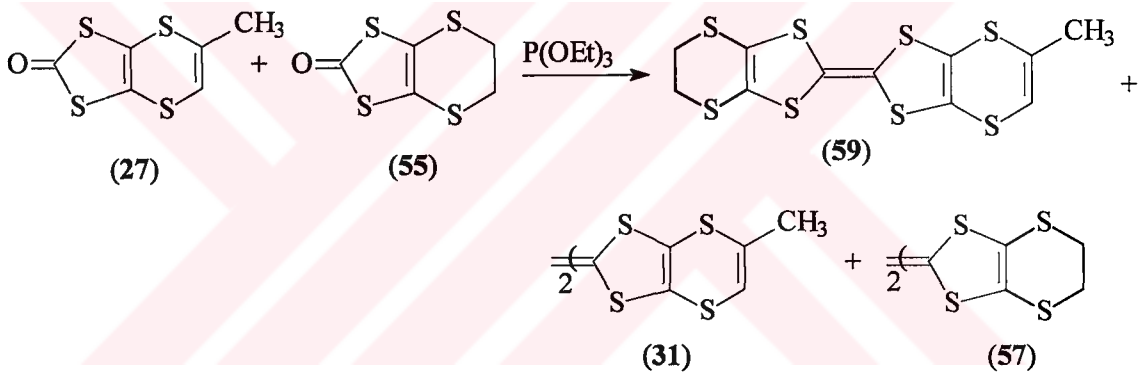
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 131.9 (CH), 128.7 (CH), 119.4 (CH), 30.1 (CH₂)

Elementel Analiz: Teorik C % 35.75 Deneysel C % 35.48

Teorik H % 1.67 Deneysel H % 1.56

HRMS *m/z* C₁₆H₉BrS₈ hesaplanan 537.7632 (M⁺); ölçülen 537.7587

3.35. 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.35. 2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi

0.23 g (1.045 mmol) 5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (27) ve 0,25 g (1,20 mmol) 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (55) 15 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃'de N₂ altında 110°C'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda P(OEt)₃ tekrar distillenerek geri alınır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür. Karışım CH₂Cl₂'de tamamen çözünmediği için silikagele absorbe edilerek kolona konur. (1:2) CH₂Cl₂/Hexan ile kolon yapılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.35'de gösterilen (31) no'lu self couple, ortada cross couple (59) ve son olarak (57) no'lu self couple madde elde edilir.

2-(5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5-metil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine (59):

Ürün: 0.062 g Verim: %15 m.p.: 207-210 °C

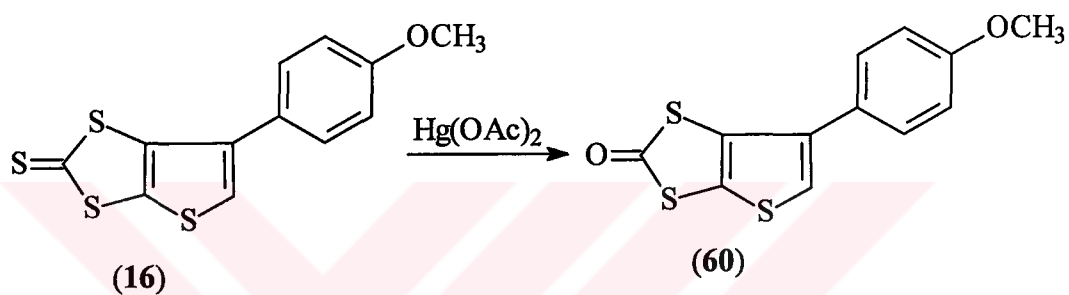
δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 6.53 (1H, s, =CH), 3.23 (4H, s, 2xCH₂), 2.11 (3H, s, CH₃)

Elementel Analiz: Teorik C % 33.33 Deneysel C % 33.25

Teorik H % 2.02 Deneysel H % 1.99

HRMS m/z C₁₁H₈S₈ hesaplanan 395.8391 (M⁺);ölçülen 395.8393

3.36. 6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyol-2-one eldesi:



Şekil.3.36. 6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyol-2-one eldesi

0.30 g (1.01 mmol) 6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*]-[1,3]-ditiyol-2-tiyon (16) 21 ml CHCl₃'de çözülür. 0.80 g (2.51 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 7 ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrate %5'lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve Şekil.3.36'da gösterilen (60) no'lu beyaz katı madde elde edilir.

Ürün: 0.099 g Verim: % 35 m.p.: 185-187 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.54 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ph), 6.91 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ph), 7.14 (1H, s, =CH), 3.84 (3H, s, OCH₃)

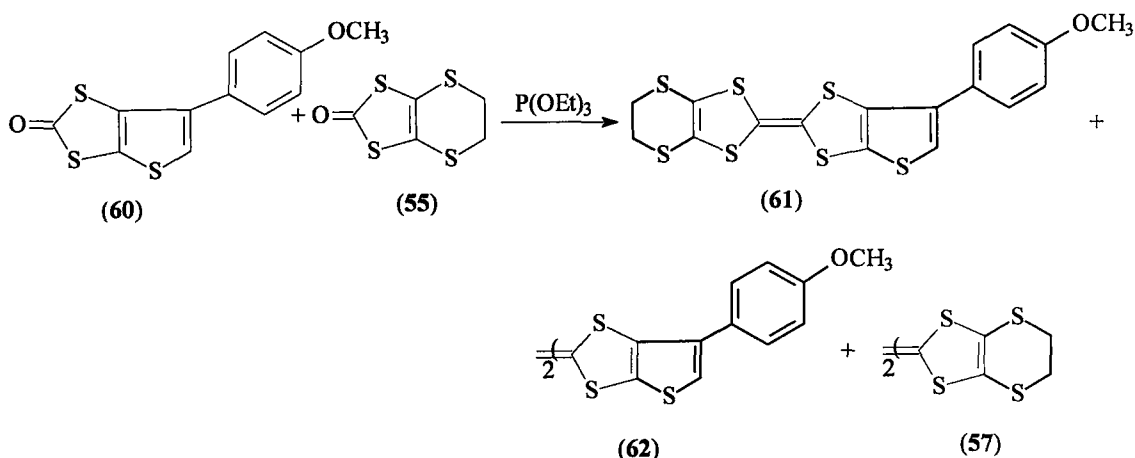
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 194.6 (C=O), 159.2, 142.7, 127.2, 126.8, 122.9, 114.7, 55.4 (OCH₃)

Elementel Analiz: Teorik C % 48.64 Deneysel C % 48.50

Teorik H % 2.70 Deneysel H % 2.75

EIMS m/z 296 (M⁺)

3.37. 2-[6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*]][1,3]ditiyol-2-yliden]-5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.37. 2-[6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*]][1,3]ditiyol-2-yliden]-5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine ve self couple maddelerin eldesi

0.11 g (0,39 mmol) 6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*]][1,3]ditiyol-2-one (60) ve 0.13 g (0.58 mmol) 5,6-dihidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (55) 15 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında $110^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda $P(OEt)_3$ tekrar distillenerek geri alınır. Reaksiyon karışımına birkaç kez CH_2Cl_2 ilave edilerek çöktürme yapılır. Çöken kısımlara tlc yapıldığında ET (57) olduğu anlaşılmıştır. Geri kalan karışım THF'de çözülüp silikagele absorbe edilerek (1:2) CH_2Cl_2 /Hexan ile kolon kromatografisi yapılır. Şekil.3.37'de gösterilen cross couple (61) ve self couple (62) elde edilir.

2-[6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*]][1,3]ditiyol-2-yliden]-5,6-dihidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyine (61):

Ürün: 0.035 g Verim: % 20 m.p.: $177-179^\circ C$

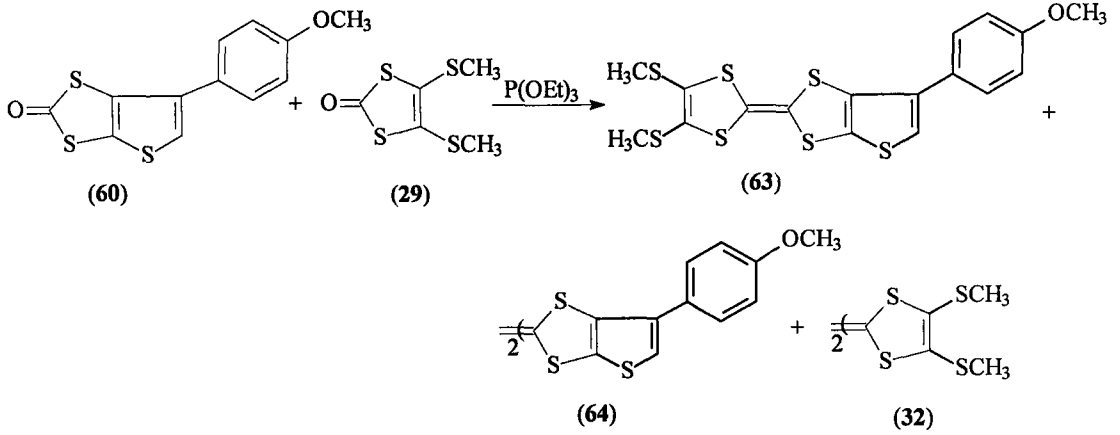
δ_H : ($CDCl_3$, 270 MHz) 7.54 (2H, d, J 8.7 Hz, Ph), 7.13 (1H, s, =CH), 6.92 (2H, d, J 8.7 Hz, Ph), 3.83 (3H, s, OCH_3), 3.83 (4H, s, $2 \times CH_2$),

Elementel Analiz: Teorik C % 44.73 Deneysel C % 44.85

Teorik H % 2.63 Deneysel H % 2.59

EIMS m/z 456 (M^+)

3.38. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.38. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi

0.068 g (0.21 mmol) 6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyol-2-one (60) ve 0.0675g (0.32 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (29) 15 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında 110^0C 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda karışıma CH_2Cl_2 ve Etilasetet ilave edildiğinde çökme meydana geliyor. Süzme yapılır ve elde edilen bir karışımdır. Tekrar CH_2Cl_2 ilave edildiğinde Şekil.3.38'de gösterilen crosscouple (63) madde çöker. Kalan filtrata (2:1) Hexan/ CH_2Cl_2 ile kolon kromatografisi yapılır.(64) ve (65) no'lu self couple maddeler ayrılır.

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyole (63):

Ürün: 0.021 g Verim: %19 m.p.: $157-160^0C$

δ_H : ($CDCl_3$, 270 MHz) 7.4 (2H, d, J 8.7 Hz, Ph), 6.92 (2H, d, J 8.7 Hz, Ph), 6.88 (1H, s, =CH), 3.83 (3H, s, OCH_3), 2.44 (6H, s, $2 \times CH_3$)

δ_C : ($CDCl_3$, 67.8 MHz) 127.6 (CH), 122.9 (CH), 114.5 (CH), 114.4 (CH), 55.4 (OCH_3), 19.2 (SCH_2)

Elementel Analiz: Teorik C % 44.54 Deneysel C % 44.14

Teorik H % 3.05 Deneysel H % 2.98

HRMS m/z $C_{17}H_{14}OS_7$ hesaplanan 457.9089 (M^+); ölçülen 457.9103

6-(4-metoksifenil)-2-[6-(4-metoksifenil)tiyeno[2,3-d][1,3]ditiyol-2-yliden]tiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole (64):

Self couple ürün: 0.020 g Verim: % 16

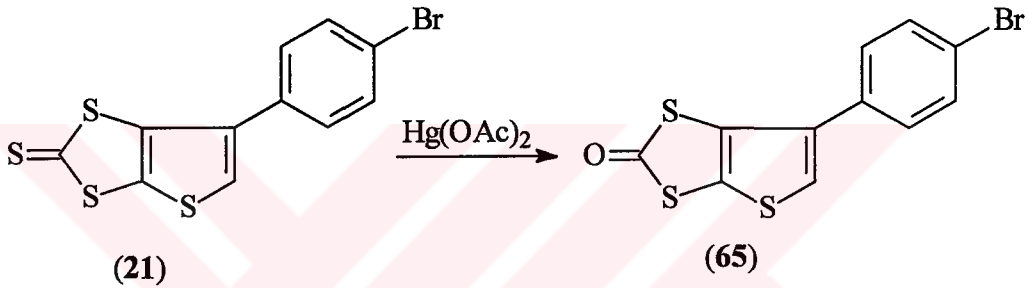
δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.53 (4H, d, *J* 8.9 Hz, Ph), 6.93 (4H, d, *J* 8.9 Hz, Ph), 7.16 (2H, s, =CH), 7.14 (2H, s, =CH), 3.83 (6H, s, OCH₃)

Elementel Analiz: Teorik C % 54.54 Deneysel C % 54.65

Teorik H % 3.03 Deneysel H % 3.19

EIMS *m/z* 528 (M⁺)

3.39. 6-(4-bromfenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyol-2-one eldesi:



Şekil.3.39. 6-(4-bromfenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyol-2-one eldesi

0.35 g (1.01 mmol) 6-(4-bromofenil)tiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyole-2-tiyone (21) 25 ml CHCl₃'de çözülür. 0.80 g (2.51 mmol) Hg(OAc)₂ (civa asetat) ve 8.2 ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrate %5'lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H₂O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve Şekil.3.39'da gösterilen (65) no'lu beyaz katı madde elde edilir.

Ürün: 0.28 g Verim: % 84 m.p.: 158-160 °C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.53 (2H, d, *J* 8.5 Hz, Ph), 7.39 (2H, d, *J* 9.0 Hz, Ph), 7.29 (1H, s, =CH)

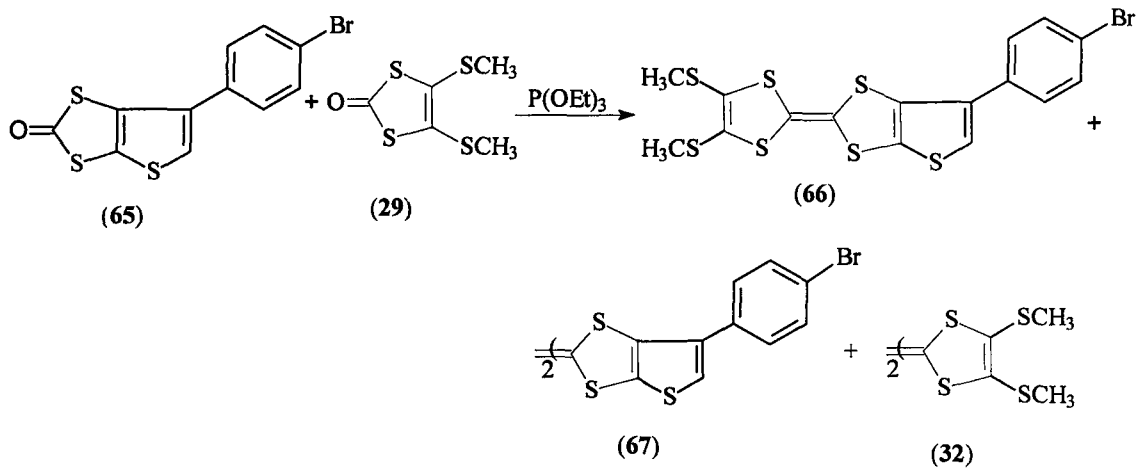
δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 191.5 (C=O), 144.6, 132.4, 131.8, 128.3, 127.1, 122.5, 117.3

Elementel Analiz: Teorik C % 40.12 Deneysel C % 39.92

Teorik H % 1.52 Deneysel H % 1.65

FABMS (NOBA matrix) *m/z* 330 (M⁺+1)

3.40. 6-(4-bromofenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]tiyeno[2,3-d]][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.40. 6-(4-bromofenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]tiyeno[2,3-d]][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi:

0.10 g (0.30 mmol) 6-(4-bromofenil)tiyeno[2,3-d]][1,3]ditiyol-2-one (65) ve 0.095 g (0.45 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (29) 15 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında $110^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda $P(OEt)_3$ tekrar distillenerek geri alınır. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek süzülür. (7:3) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisi yapılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.40.'da gösterilen self couple (32), ortada cross couple (66) ve son olarak (67) no'lu self couple alınır.

6-(4-bromofenil)-2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]tiyeno[2,3-d]][1,3]ditiyole (66):

Ürün: 0.033 g Verim: % 22 m.p.: $208-210^\circ C$

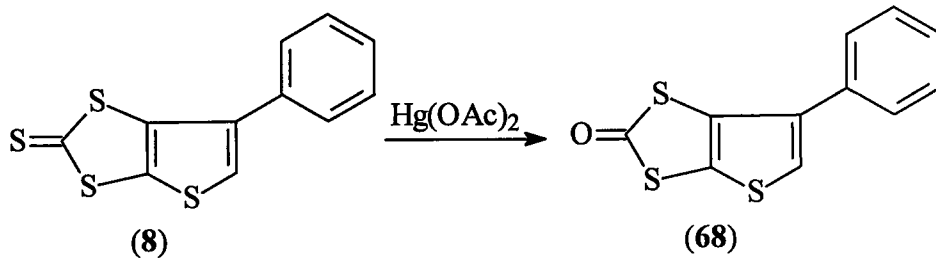
δ_H : (THF- d_8 , 270 MHz) 7.54 (2H, d, J 7.8 Hz, Ph), 7.47 (2H, d, J 7.8 Hz, Ph), 7.36 (1H, s, =CH), 2.57 (6H, s, $2 \times CH_3$)

Elementel Analiz: Teorik C % 37.86 Deneysel C % 38.05

Teorik H % 2.17 Deneysel H % 2.39

HRMS m/z $C_{16}H_{11}BrS_7$ hesaplanan 507.8068 (M^+); ölçülen 507.8057

3.41. 6-feniltiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyol-2-one eldesi:



Şekil.3.41. 6-feniltiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyol-2-one eldesi

0.20 g (0.75 mmol) 6-feniltiyeno[2,3-*d*][1,3]ditiyole-2-one (**8**) 20 ml CHCl_3 'de çözülür. 0.60 g (1.90 mmol) Hg(OAc)_2 (civa asetat) ve 6.25 ml glacial asetikasit ilave edilir. Karışım iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Celitten süzülür. Filtrate %5'lik sodyumkarbonat (2x50 ml) ve H_2O (2x50 ml) ile ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur. Süzülür, solvent evapore edilir ve Şekil.3.41'de gösterilen (**68**) no'lu beyaz katı madde elde edilir.

Ürün: 0.13 g Verim: % 70 m.p.: 113-115 $^{\circ}\text{C}$

δ_{H} : (CDCl_3 , 270 MHz) 7.52 (2H, m, Ph), 7.38 (3H, m, Ph), 7.34 (1H, s, =CH)

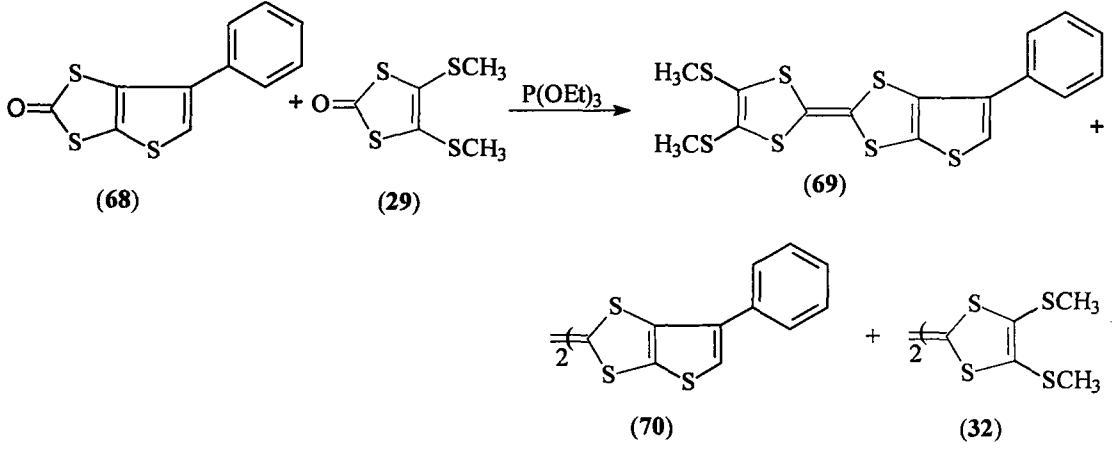
δ_{C} : (CDCl_3 , 67.8 MHz) 193.4 (C=O), 146.1, 129.8, 128.6, 127.8, 126.8, 116.9

Elementel Analiz: Teorik C % 52.59 Deneysel C % 52.00

Teorik H % 2.79 Deneysel H % 2.78

EIMS m/z 251 (M^+)

3.42. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.42. 2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole ve self couple maddelerin eldesi

0.12 g (0.48 mmol) 6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyol-2-one (68) ve 0.15g (0.72 mmol) 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one (29) 15 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında $110^\circ C$ 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda $P(OEt)_3$ tekrar distillenerek geri alınır. Reaksiyon karışımı CH_2Cl_2 'de tamamen çözünüyor. Hexan ilave edildiği zaman çökme meydana geliyor. Çöken kısım crosscouple (69) olan maddedir. Filtrata (2:1)Hexan/ CH_2Cl_2 ile kolon kromatografisi yapılır. Şekil.3.42'de gösterilen maddelerin ayrılması sağlanır.

2-[4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-yliden]-6-feniltiyeno[2,3-d][1,3]ditiyole (69):

Ürün: 0.041 g Verim: % 20 m.p.: $145-147^\circ C$

δ_H : ($CDCl_3$, 270 MHz) 7.43 (2H, m, Ph), 7.35 (3H, m, Ph), 7.05 (1H, s, =CH), 2.44 (6H, s, $2 \times CH_3$)

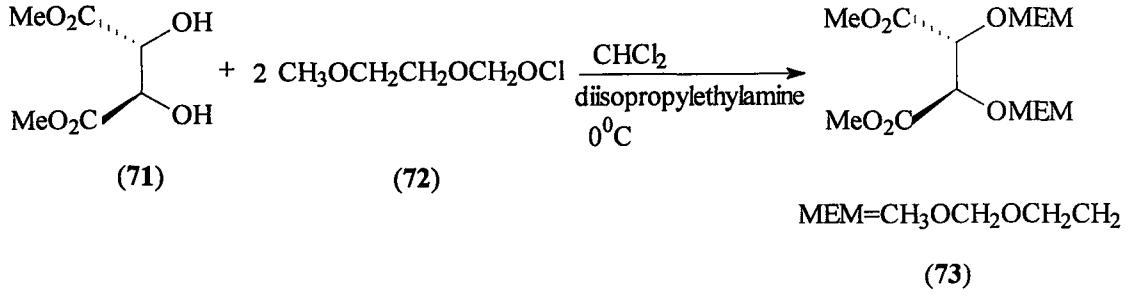
δ_C : ($CDCl_3$, 67.8 MHz) 129 (CH), 128 (CH), 125.2 (CH), 116.2 (CH), 19.2 (CH_3)

Elementel Analiz: Teorik C % 44.85 Deneysel C % 45.10

Teorik H % 2.8 Deneysel H % 2.53

HRMS m/z $C_{16}H_{12}S_7$ hesaplanan 427.8984 (M^+);ölçülen 427.8986

3.43. Dimetil(2R,3R)-2,3-bis(2-metoksietoksietoksi)butane-1,4-dioat eldesi:



Şekil.3.43. Dimethyl(2R,3R)-2,3-bis(2-metoksietoksietoksi)butane-1,4-dioate eldesi:

10 g (0.056 mol) dimetil-L-tartrate (71) ve 18 g (0.14 mol) diisopropiletilamin 250 ml kuru CH_2Cl_2 'de çözülür. Buz banyosuna konarak 17.4 g (0.14 mol) 2-metoksietoksietil klorür (72) yavaş yavaş damlatma hunisiyle ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 4 saat karışır. 0.5M HCl (2x100 ml) ve H_2O (2x100ml) ile ekstraksiyon yapılır. Organik kısım kurutulur. Süzülür ve solvent uçurulur. Şekil.3.43'de gösterilen renksiz viskoz madde elde edilir. Saflaştırma yapmadan diğer adımlara geçilir.

δ_{H} : (CDCl_3 , 270 MHz) 4.81 (2H, d, J 7.3, CH), 4.75 (4H, s, 2x OCH_2O), 3.78 (6H, s, 2x CO_2CH_3), 3.67 (4H, m, 2x $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.51 (4H, m, 2x CH_3OCH_2), 3.37 (6H, s, 2x OCH_3)

δ_{C} : (CDCl_3 , 67.8 MHz) 169.2 (2x $\text{C}=\text{O}$), 95.3 (2x OCH_2O), 75.5 (CH), 71.5 (2x $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 67.7 (2x CH_3OCH_2), 58.9 (2x CH_2OCH_3), 52.3 (2x CO_2CH_3)

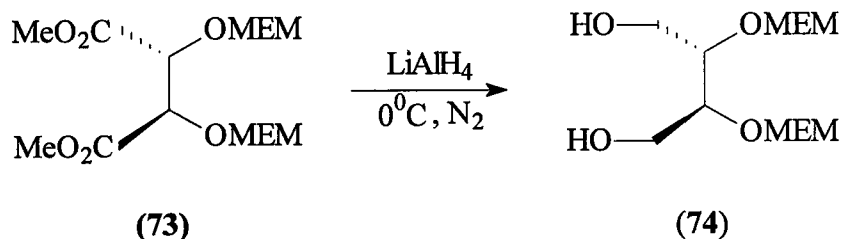
Elementel Analiz: Teorik C % 47.4 Deneysel C % 47.1

Teorik H % 7.3 Deneysel H % 7.6

CIMS m/z 372 ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, % 100)

HRMS m/z $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{16}$ ölçülen 372.1870

3.44. (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksietoksi)butane-1,4-diol eldesi:



Şekil.3.44. (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksietoksi)butane-1,4-diol eldesi

0.78 g (2.20 mmol) Dimetil(2R,3R)-2,3-bis(2-metoksietoksietoksi)butane-1,4-dioate (73) 15 ml kuru eterde çözülür ve 0.11 g (3.12 mmol) LiAlH₄ 5 ml kuru eterde çözülerek 0°C'de yavaş yavaş ilave edilir. Damlatma bittikten sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığında 1 gece karıştırılır. 0.11 ml H₂O, 0.11ml %5 NaOH ve 0.78 ml H₂O reaksiyon karışımına ilave edilir. Oluşan kek süzülür ve solvent uçurulur. Şekil.3.44'de gösterilen viskoz renksiz sıvı madde elde edilir. Karışım saflaştırma yapılmadan diğer adımda kullanılır.

Ürün: 0.32 g Verim: % 52

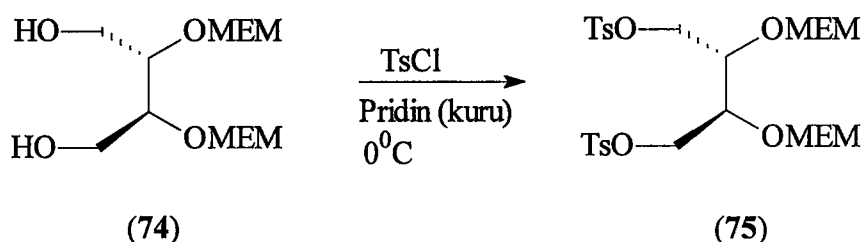
δ_{H} : (CDCl₃, 270 MHz) 4.82 (4H, d, *J* 7.1, 2xOCH₂O), 3.74 (10H, m, 2x CH₃OCH₂CH₂, 2xCH₂, 2xCH), 3.62 (2H, t, 2xOH), 3.56 (4H, m, 2x CH₃OCH₂), 3.38 (6H, s, 2x OCH₃)

δ_{C} : (CDCl₃, 67.8 MHz) 96.0 (2xOCH₂O), 79.9 (2xCH), 71.7 (2x CH₃OCH₂CH₂), 67.4 (2x CH₃OCH₂), 61.3 (2xCH₂), 58.9(2xCH₃)

CIMS *m/z* 299([M+1]⁺, %100)

HRMS *m/z* C₁₂H₂₆O₈ ölçülen 299.1706

3.45. (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksietoksi)-1,4-bis(4'-metil-fenilsülfoniloksi)butane eldesi:



Şekil.3.45. (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksietoksi)-1,4-bis(4'-metil-fenilsülfonyloksi)butane eldesi:

0.30 g (1.00 mmol) (2S,3S)-2,3-Bis(2-methoxyethoxymethoxy)butane-1,4-diol (74) 5 ml kuru pridine çözülerek buz banyosunda soğutulur. 1.34 g TsCl parça parça ilave edilir. Karışım 1 gece oda sıcaklığında karışır. CH₂Cl₂ (2x100ml) ve H₂O (2x100ml) ile ekstraksiyon yapılır. Organik kısım Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür ve solvent evapore edilir. (6:1) CH₂Cl₂/Etilasetat ile kolon kromatografisi yapılır. Şekil.3.45'de gösterilen (75) no'lu madde elde edilir.

Ürün: 0.22 g Verim: % 35 m.p.: 59-61⁰C

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 7.76 (4H, d, *J* 8.4 Hz, 2x2'-,6'-H), 7.35 (4H, d, *J* 8.5 Hz, 2x3'-,5'-H), 4.64 (4H, AB quartet, *J* 7.0 Hz, 2x OCH₂O), 4.19 (2H, dd, *J* 10.3, 4.0, Hz, 1-,4-H _{α}), 4.08 (2H, dd, *J* 10.4, 5.4, 1-,4-H _{β}), 3.92 (2H, m, 2-,3-H), 3.58 (4H, m, 2x CH₃OCH₂CH₂), 3.47 (4H, t, *J* 4.3, 2x CH₃OCH₂), 3.35 (6H, s, 2x OCH₃), 2.46 (6H, s, 2x4'-CH₃)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 145.0, 132.6, 129.9, 127.7, 95.9 (2x OCH₂O), 74.4, 71.5 (2x CH₃OCH₂CH₂), 68.1, 67.5 (2x CH₃OCH₂), 59.0 (2x OCH₃), 21.7 (2x 4'-CH₃)

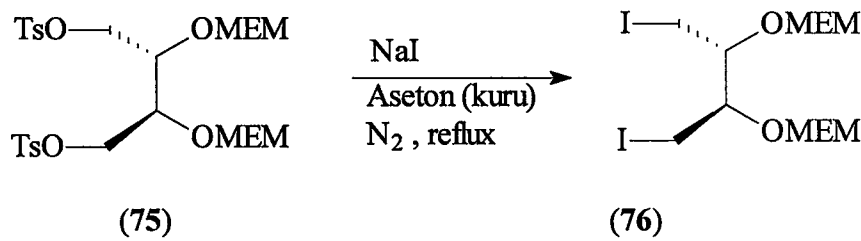
Elementel Analiz: Teorik C % 51.1 Deneysel C %51.4

Teorik H % 6.3 Deneysel H % 6.4

CIMS *m/z* 624 ([M+ NH₄]⁺ %28)

HRMS *m/z* C₂₆H₃₈O₁₂S₂ ölçülen 624.215

3.46. (2R,3R)-1,4-Diiodo-2,3-bis(2-metoksietoksietoksi)butane eldesi:



Şekil.3.46. (2R,3R)-1,4-Diiodo-2,3-bis(2-metoksietoksietoksi)butane eldesi

1.010 g (1.61mmol) (2S,3S)-2,3-Bis(2-metoksietoksietoksi)-1,4-bis(4'-metil-fenilsülfoniloksi)butane (75) ve 0.29 g (1.93 mmol) NaI 50 ml kuru asetonunda N₂ 1 gece reflux edilir. Çöken tuz süzülür ve 15 ml asetonla yıkanır. Aseton evapore edilir. Kalan katı yağlı kısım sulu sodyumthiosulfat, CH₂Cl₂ ve H₂O ile ekstraksiyon yapılır. Ürün başlangıç maddesi mono-iyotlanmış madde ve (76) no'lu maddeden oluşan bir karışım olup saflaştırma yapmadan diğer adımda kullanılır.

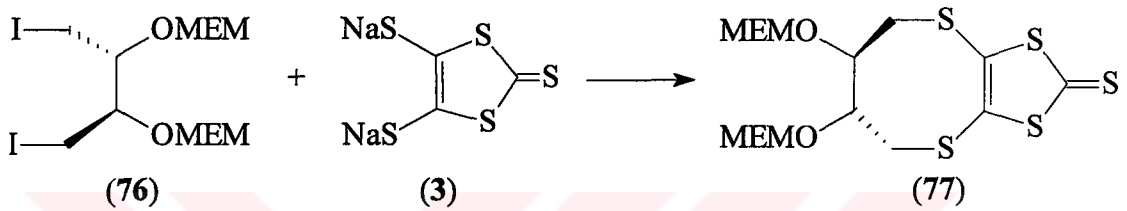
Ürün: % 65

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 4.85 (4H, s, 2x OCH₂O), 3.98 (2H, m, 2-,3-H), 3.81-3.44 (12H, m, 2x OCH₂CH₂O ve 1,4-H₂), 3.37 (6H, 2x CH₃)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 96.2 (OCH₂O), 78.6 (CH), 71.4 (2x CH₃OCH₂CH₂), 67.5 (2x CH₃OCH₂), 58.8 (2x CH₃), 4.7 (1,4-C)

CIMS m/z 518 (M⁺)

3.47. (6R,7R)-6,7-Bis(2-metoksietoksietoksi)-5,6,7,8-tetrahidro-1,3-ditiyol[4,5-*b*][1,4]ditiyocine-2-tiyone eldesi:



Şekil.3.47. (6R,7R)-6,7-Bis(2-metoksietoksietoksi)-5,6,7,8-tetrahidro-1,3-ditiyol[4,5-*b*][1,4]ditiyocine-2-tiyone eldesi

0.38 g (1.57 mmol) 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyole-2-tiyone disodyum tuzu (3) 4 ml kuru THF'de çözülür. 0.81 g (1.56 mmol) (2R,3R)-1,4-Diiodo-2,3-bis(2-metoksietoksietoksi)butane (76) THF'de çözülerek N₂ altında damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 74°C'de 2 gün karıştırılır. Renk kahverengiye döner. Oluşan çökelek süzülür ve solvent uçurulur. Kalan yağlı kısma CH₂Cl₂ ve H₂O ile ekstraksiyon yapılır. Na₂SO₄ ile kurutulur. Süzülür ve solvent evapore edilir. (1:1) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisi yapılır. Şekil.3.47'de gösterilen (77) no'lu madde elde edilir.

Ürün: 0.47 g Verim: % 65.27

δ_H : (CDCl₃, 270 MHz) 4.81 (4H, AB quartet, J 7.1, OCH₂O), 4.21 (2H, m, CH), 3.77 (4H, m, 2x CH₃OCH₂CH₂), 3.65 (2H, m, 5-,8-H _{α), 3.55 (4H, m, 2x CH₃OCH₂), 3.39 (6H,s, 2x CH₃), 3.18 (2H, dd, J 15.0, 6.5, 5-,8-H _{β)}}

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 211.2, 136.6 (=CH), 96.1 (OCH₂O), 78.7 (CH), 71.7 (CH₃OCH₂CH₂), 67.5 (CH₃OCH₂), 59.1 (2x CH₃), 37.8 (CH₂)

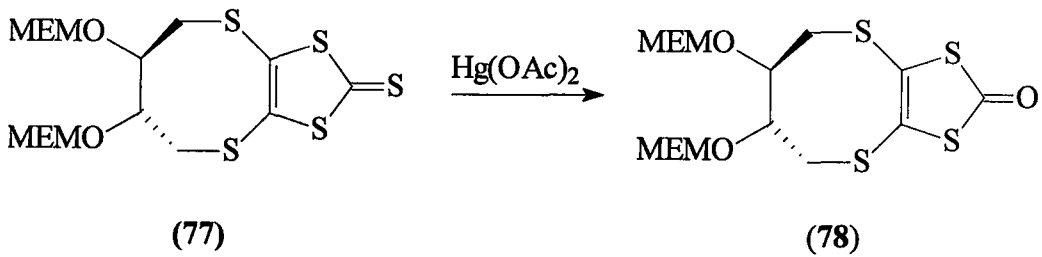
Elementel Analiz: Teorik C % 39.1 Deneysel C % 39.2

Teorik H % 5.2 Deneysel H % 5.3

EIMS m/z 460 (M^+)

HRMS m/z $C_{15}H_{24}O_6S_5$ hesaplanan 461.0254; ölçülen 461.0255

3.48. (6R,7R)-6,7-bis-(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocin-2-one eldesi:



Şekil.3.48. (6R,7R)-6,7-bis-(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro-1,3-ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocin-2-one eldesi

0.24 g (0.52mmol) (6R,7R)-6,7-Bis(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro-1,3-ditiyol[4,5-*b*][1,4]ditiyocine-2-tiyone (77) 5 ml glacial asetikasit, 0.41 g (1.28 mmol) $Hg(OAc)_2$ ve 20 ml $CHCl_3$ ilave edilir. 3 saat oda sıcaklığında sarı renk kaybolana kadar karıştırılır. Karışım celitten süzülür. Sulu sodyumkarbonat (2x75ml) ve H_2O (2x75ml) ekstraksiyon yapılır. Na_2SO_4 ile kurutulur. Şekil.3.48’de gösterilen viskoz sarı yağlı madde (78) elde edilir.

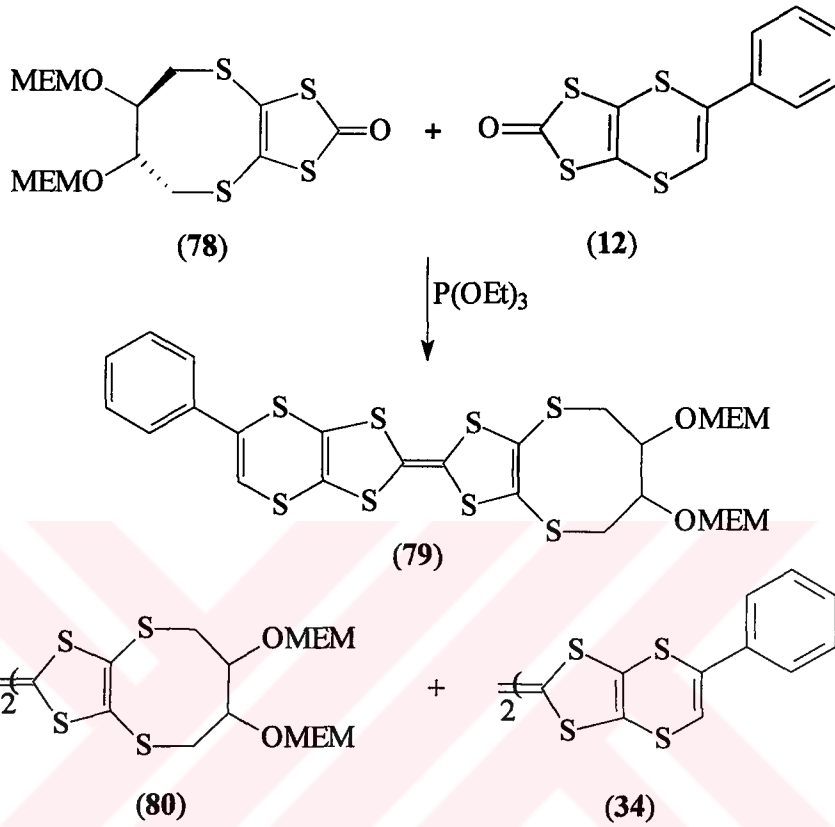
Ürün: 0.21 g Verim: % 91

δ_H : ($CDCl_3$, 270 MHz) 4.82 (4H, AB quartet, J 7.0 Hz, OCH_2O), 4.12 (2H, m, CH), 3.72 (6H, m, 2x $CH_3OCH_2CH_2$, 5-,8- H_α) 3.56 (4H, m, 2x CH_3OCH_2), 3.39 (6H, s, 2x CH_3), 3.16 (2H, dd, J 14.5, 6.2 Hz, 5-,8- H_β)

δ_C : ($CDCl_3$, 67.8 MHz) 189.2 ($C=O$), 127.6 ($=CH$), 95.9 (OCH_2O), 78.8 (CH), 71.7 (2x $CH_3OCH_2CH_2$), 67.3 (CH_3OCH_2), 58.9 (2x CH_3), 38.3 (CH_2)

EIMS m/z 444 (M^+)

3.49. 6,7-di(2-metoksietoksietoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.49. 6,7-di(2-metoksietoksietoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi:

0.14 g (0.31mmol) 6,7-di(2-metoksietoksietoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine (78) ve 0.13 g (0.46 mmol) 5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (12) 15 ml yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ 'de N_2 altında 110^0C 'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda $P(OEt)_3$ tekrar distillenerek geri alınır. Karışıma CH_2Cl_2 ilave edilip süzülür. Bu işlem birkaç kez tekrarlanır. (1:1) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisi yapılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.49'da gösterilen (80) no'lu self couple, ortada cross couple (79) ve son olarak diğer self couple (34) alınır. (34) no'lu madde ile ilgili datalar 2.17'de verilmiştir.

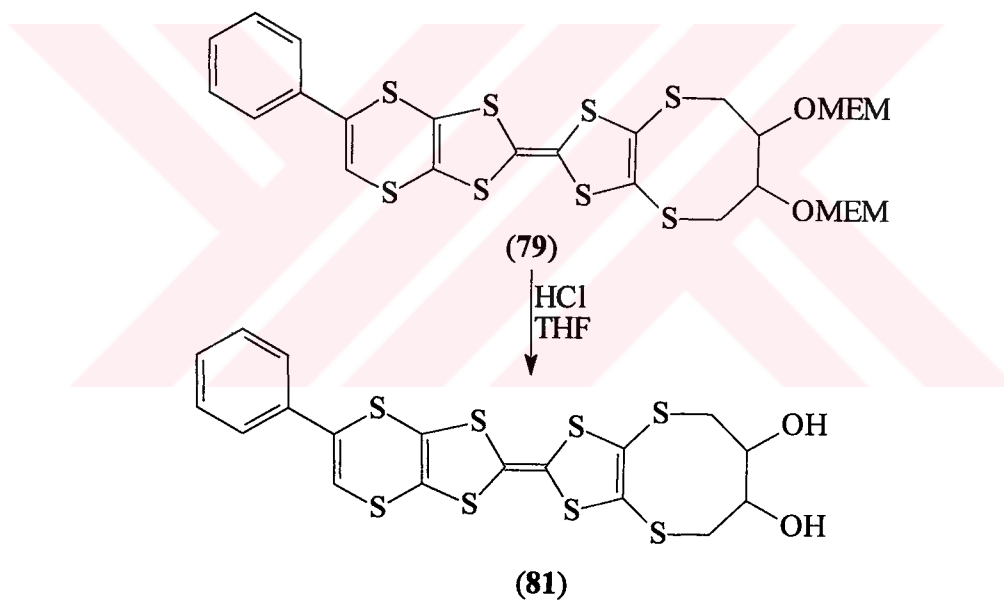
6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine (79):

Ürün: 0.058 g Verim: % 26.52

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.53-7.51 (2H, m, Ph), 7.36-7.32 (3H, m, Ph), 6.59 (1H, s, =CH), 4.81 (4H, dd, *J* 11.65 Hz 2x OCH₂O), 4.18-4.15 (2H, m, 6-,7-H), 3.80-3.61 (10H, m, 2x OCH₂ ve 5-,8-H _{α}), 3.38 (6H, s, 2x OCH₃), 3.06 (2H, dbs, *J* 8.3 Hz, 5-,8-H _{β})

FABMS *m/z* 694 (M⁺)

3.50. 2-(5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi:



Şekil.3.50. 2-(5-fenil[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi

0.050 g (0.072 mmol) 6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine (79) 10 ml THF'de çözülür. 5 ml % 20 HCl v 5 ml H₂O karışımı 0⁰C'de yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 2 gece karışır. Katı sodyumkarbonat ile nötralize edilir. THF'li kısım dekante edilir ve kalan arışıma (2x30 ml) THF ilave edilerek ekstraksiyon balonundan organik kısım alınır. THF'li kısımlar birleştirilir. Na₂SO₄

ile kurutulur. Solvent evapore edilir. Kalan kısım (1:1) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisi yapılır. Şekil.3.50’de gösterilen (80) no’lu madde elde edilir.

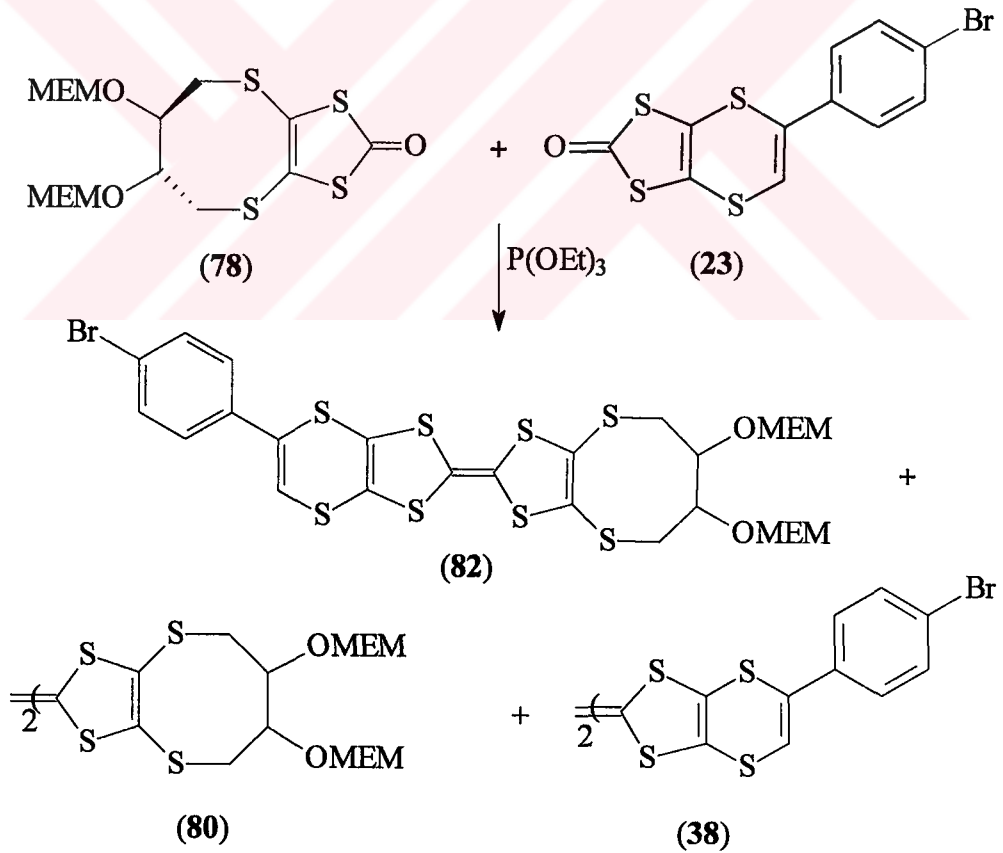
Ürün: 0.011 g Verim: % 30

δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.49-7.46 (2H, m, Ph), 7.34-7.31 (3H, m, Ph), 6.50 (1H, s, =CH), 5.20 (2H, d, *J* 6.72 Hz 2x OH), 4.34-4.19 (2H, m, 6-,7-*H*), 3.87 (2H, d, *J* 14.3 Hz, 5-,8-*H*_α), 2.82 (2H, dd, *J* 6.6 Hz, 5-,8-*H*_β)

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 129.3 (=CH), 127.1 (=CH), 119.0 (=CH, Ph), 73.5 (CH), 64.7 (CH₂), 64.5 (CH₂)

EIMS *m/z* 517.9 (M⁺)

3.51. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi:



Şekil.3.51. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi

0.13 g (0.29 mmol) 6,7-di(2-metoksietoksietoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiocine (78) ve 0.15 g (0.41 mmol) 5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one (23) 10 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃'de N₂ altında 110°C'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda P(OEt)₃ tekrar distillenerek geri alınır. Çöken kısım süzülerek alınır.(1:1) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisi yapılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.51'de gösterilen (80) no'lu self couple, ortada cross couple (82) ve son olarak diğer self couple (38) alınır. (38) no'lu madde ile ilgili datalar 3.19'da verilmiştir.

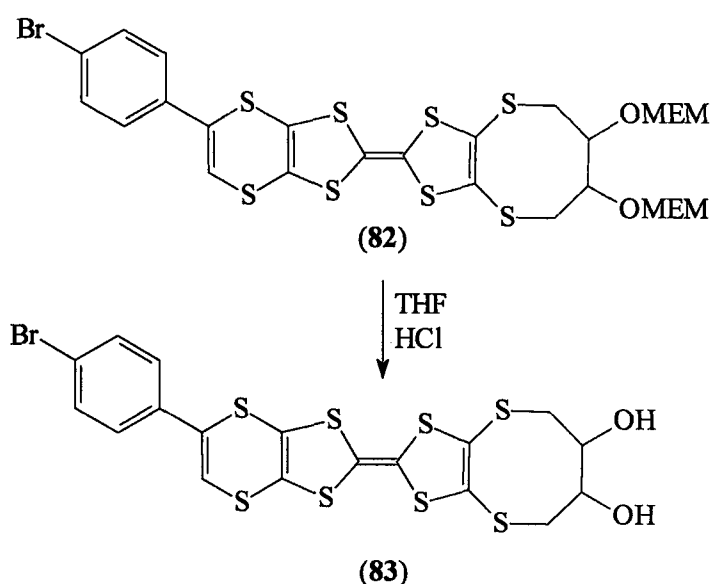
2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-di(2-metoksietoksietoksi)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine (82):

Ürün: 0.069 g Verim: % 25

δ_H: (CDCl₃, 200 MHz) 7.47 (2H, d, *J* 8.68 Hz, Ph), 7.35 (2H, d, *J* 8.53 Hz, Ph), 6.51 (1H, s, =CH), 4.80 (4H, dd, *J* 12.4 Hz, 2x OCH₂O), 4.18-4.14 (2H, m, 6-,7-*H*), 3.73-3.52 (10H, m, 2x OCH₂ ve 5-,8-*H*_α), 3.38 (6H, s, 2xOCH₃), 3.06 (2H, dd, *J* 14.75, *J* 6.01 Hz, Hz, 5-,8-*H*_β)

FABMS *m/z* 773.6 (M⁺)

3.52. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi:



Şekil.3.52. 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine-6,7-diol eldesi

0.074 g (0.095 mmol) 2-[5-(4-bromfenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-6,7-di(2-metoksietoksietoksi)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine (82) 10ml THF'de çözülür. 5 ml % 20 HCl ve 5 ml H₂O karışımı 0°C'de yavaş yavaş ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 2 gece karışır. Katı sodyumkarbonat ile nötralize edilir. THF'li kısım dekante edilir ve kalan karışıma (2x30 ml) THF ilave edilerek ekstraksiyon balonundan organik kısım alınır. THF'li kısımlar birleştirilir. Na₂SO₄ ile kurutulur. Solvent evapore edilir. Kalan kısım (1:1) Hexan/Etilasetat ile kolon kromatografisi yapılır. Şekil.3.52'de gösterilen (83) no'lu madde elde edilir.

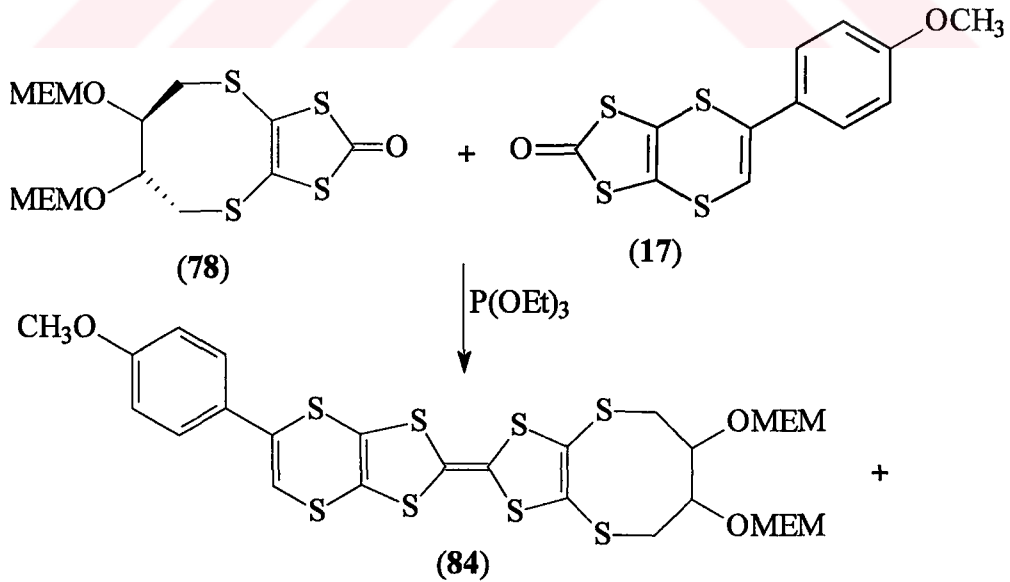
Ürün: 0.014 g Verim: % 25

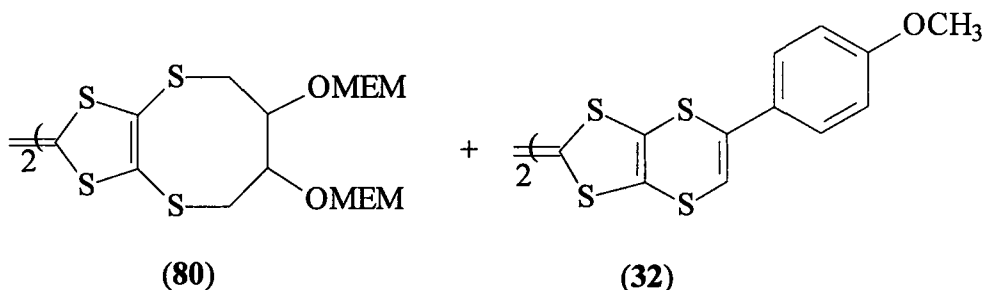
δ_H : (CDCl₃, 200 MHz) 7.46 (2H, d, *J* 8.64 Hz, Ph), 7.35 (2H, d, *J* 8.63 Hz, Ph), 6.51 (1H, s, =CH), 5.18 (2H, d, *J* 7.23 Hz 2xOH), 4.32-4.19 (2H, m, 6-,7-*H*), 4.12 (2H, d, *J* 7.19 Hz, 5-,8-*H* _{α}), 3.02 (2H, bs, *J* 6.6 Hz, 5-,8-*H* _{β})

δ_C : (CDCl₃, 67.8 MHz) 131.9 (=CH), 128.5 (=CH), 123.4 (C), 119.9 (CH=, Ph), 75.2 (CH-OH), 64.6 (CH₂), 64.5 (CH₂)

EIMS *m/z* 597.9 (M⁺+1)

3.53. 2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi:





Şekil.3.53. 2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyoin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine ve self couple maddelerin eldesi

0.14 g (0.315 mmol) 6,7-di(2-metoksietoksimetoksi)-2-(5-fenil[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden)-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyocine ve 0.14 g (0.47 mmol) 5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-one 10 ml yeni distillenmiş P(OEt)₃'de N₂ altında 110°C'de 3 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda P(OEt)₃ tekrar distillenerek geri alınır. Çöken kısım süzülerek alınır. (1:1) Hexan/Etilasetat ile kolon yapılır. Kolondan ilk olarak Şekil.3.53'de gösterilen (**80**) no'lu self couple, ortada cross couple (**84**) ve son olarak diğer self couple (**32**) alınır. (**32**) no'lu madde ile ilgili datalar 3.18'de verilmiştir.

2-[5-(4-metoksifenil)[1,3]ditiyolo[4,5-*b*][1,4]ditiyin-2-yliden]-5,6,7,8-tetrahidro[1,3]ditiyole[4,5-*b*][1,4]ditiyocine (84):

Ürün: 0.060 g Verim: % 25

δ_{H} : (CDCl_3 , 200 MHz) 7.46 (2H, d, J 8.52 Hz, Ph), 6.86 (2H, d, J 8.81 Hz, Ph), 6.44 (1H, s, =CH), 4.80 (4H, dd, J 15.57, Hz, J 7.0 Hz, 2x OCH_2O), 4.15-4.10 (2H, m, 6-, 7- H), 3.81 (3H, s, OCH_3), 3.74-3.62 (10H, s, 2x OCH_2CH_2 ve 5-, 8- H_{α}), 3.38 (6H, s, 2x OCH_3), 3.06 (2H, dd, J 14.96 Hz, J 6.03 Hz, 5-, 8- H_{β})

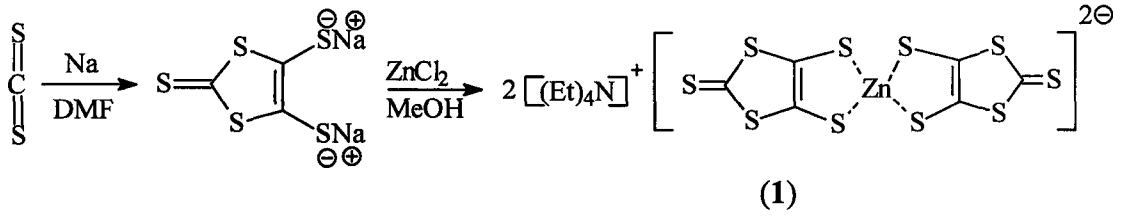
FABMS m/z 773.6 (M^+)

3.54. Siklik Voltametri Ölçümleri:

Sentezlenen donör moleküllerinin elektro kimyasal ölçümleri standart elektrotlar kullanarak yapıldı. İki platin elektrot çalışan ve yardımcı elektrot olarak, üçüncü elektrot Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı. Sentezlenen maddeler 1 Mm'lık asetonitril veya diklorometanda çözülür içerisine elektrolit olarak 0.1 M'lık NaClO₄ veya TBABF₄ ilave edilir. Ölçümler 100-115 mV⁻¹s⁻¹ arasında yapıldı.

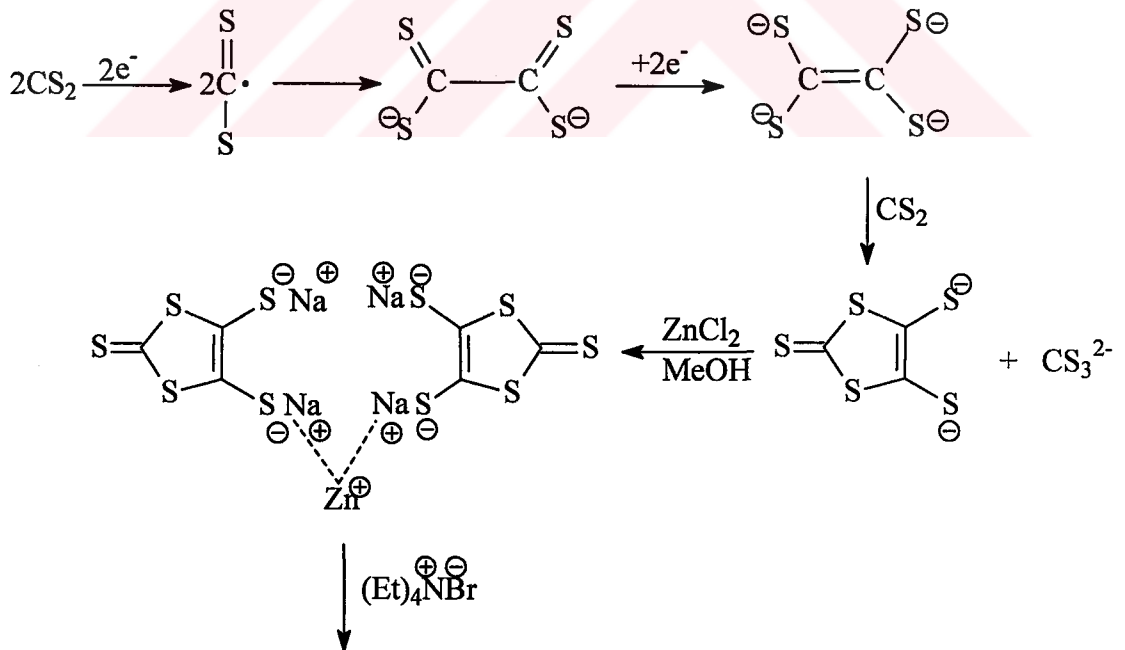
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

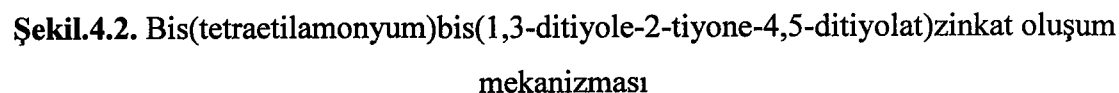
4.1. Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3-ditiyole-2-tiyone-4,5-ditiyolat)zinkat:



Şekil.4.1. Bis(tetraetilamonyum)bis(1,3-ditiyole-2-tiyone-4,5-ditiyolat)zinkat

Başlangıç maddesi olarak bilinen ve Şekil.4.1’de gösterilen çinko kompleksin yapılan son modifikasyonlarla verimi % 86’ya kadar çıkmıştır. Çinko kompleksin oluşum mekanizması Şekil.4.2’de gösterildiği gibidir.





Reaction scheme showing the synthesis of 1,2,3,4-tetrakis(benzoylthio)-1,2,3,4-tetrahydropyrene (2) and 1,2,3,4-tetrakis(benzoylthio)-1,2,3,4-tetrahydropyrene (3) from a zinc complex.

Starting material: $2[(\text{Et})_4\text{N}]^+ \left[\text{Zn}(\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_4)_2 \right]^{-2}$

Reaction conditions: Acetone, 4 eq. Ph-CO-Cl

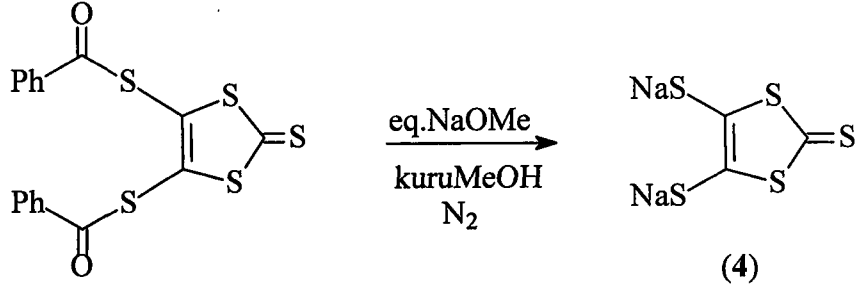
Products:

- 1,2,3,4-tetrakis(benzoylthio)-1,2,3,4-tetrahydropyrene (2)
- 1,2,3,4-tetrakis(benzoylthio)-1,2,3,4-tetrahydropyrene (3)

Benzilasyon reaksiyonu sonucu elde edilen ve Şekil.4.3.'de gösterilen (2) no'lu maddenin yanında izomeride olan (3) elde edilir. (1:1) CH₂Cl₂/Hegzan ile yapılan tlc üzerinde daha yavaş yürümektedir. Bu maddeyi CHCl₃/Metanol (1:1) karışımıyla kristallendirilerek izomeri tamamen uzaklaştırılır.

¹³C NMR Spektrumu 185.37 ppm'de karbonil piki ve 212.26 ppm'de C=S pikini gösterir.

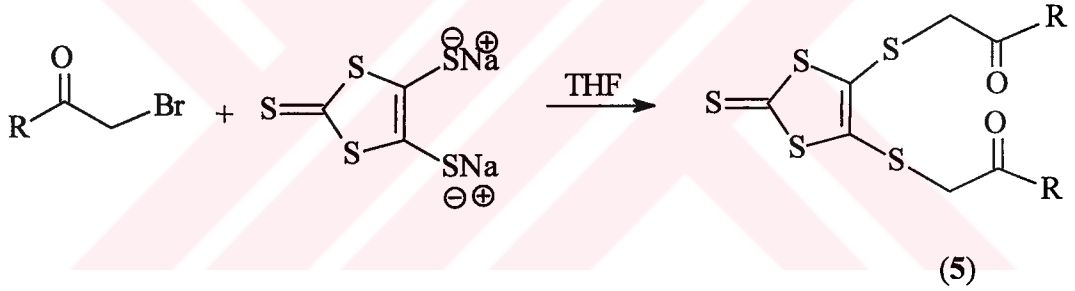
4.3. 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyone:Disodyum tuzu:



Şekil.4.4. 4,5-Dimerkapto-1,3-ditiyol-2-tiyon:Disodyum tuzu

Şekil.4.4’de gösterilen (4) Sodyum tuzu, benzoilli maddenin kuru metanolde NaOMe ile muamelesiyle elde edilir. Havaya duyarlılığından dolayı N_2 altında, inert atmosferde saklanır.

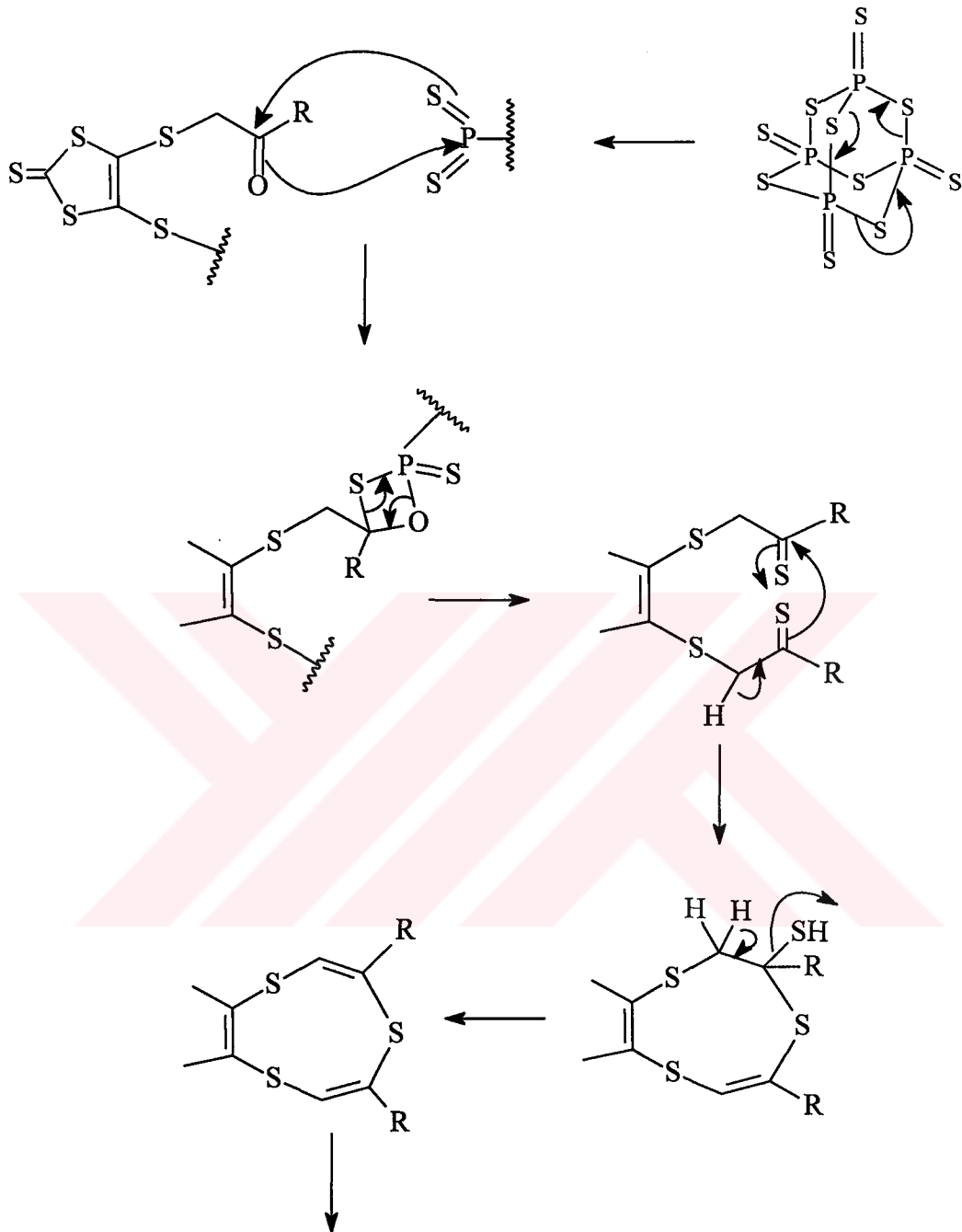
4.4. 1,8-diketon oluşumu:

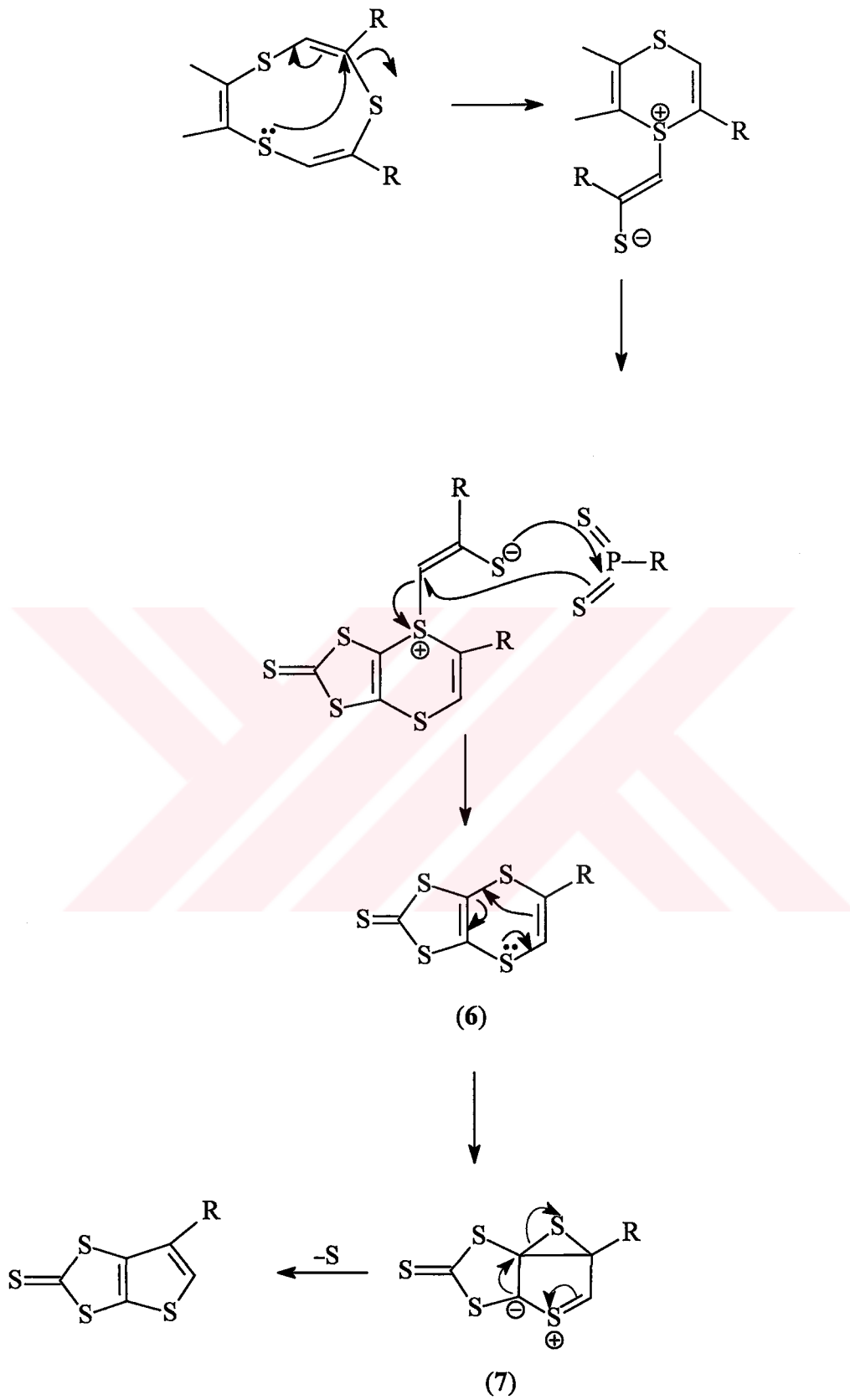


Şekil.4.5. 1,8-diketon oluşumu

Ticari olarak satın alınan acetophenon’un çeşitli türevlerinin kuru THF içerisinde sodyum tuzu ile yapılan reaksiyonu sonucu Şekil.4.5.’de gösterilen R grupları farklı diketonlar elde edilir.

4.5. 1,4-Ditiyin ve Tiyofen Halkalarının Oluşum Mekanizması:





Şekil.4.6. 1,4-Ditiyin ve Tiyofen Halkalarının Oluşum Mekanizması

1,8-diketonun Lawesson's reaktantı ve P_4S_{10} ile yapılan halka kapama reaksiyonu sonucu 1,4-ditiyin ve tiyofen halkaları oluşur. 1,4-dithiin (6) ve tiyofen (7) oluşum mekanizması Şekil.4.6 'da olduğu gibi düşünülmektedir.

1,4-ditiyin halkası P_4S_{10} 'da LR'a göre daha yüksek verimle elde edilmektedir. R=Ph'de P_4S_{10} ile yapılan reaksiyonda tiyofen halkası izole edilemiyor. Şekil.4.6. 'da gösterilen 1,4-ditiyin zincirinin yeniden düzenlenmesi sonucu oluşan tetrasiklik araüründen tiyofen halkası oluşur. R=CH₃'de LR ve P_4S_{10} ile yapılan halka kapama reaksiyonu sonucu tiyofen halkası oluşmuyor.

Tablo.4.1.'de görüldüğü gibi 1,8-diketondan zincir oluşturma reaksiyonunda P_4S_{10} kullanıldığı zaman ana ürün olarak 1,4-ditiyin halkası daha yüksek verimle elde edilmektedir.

Tablo.4.1. Ditiyin ve Tiyofen halkalarının P_4S_{10} ve Lawesson's reaktantı'na göre verimleri

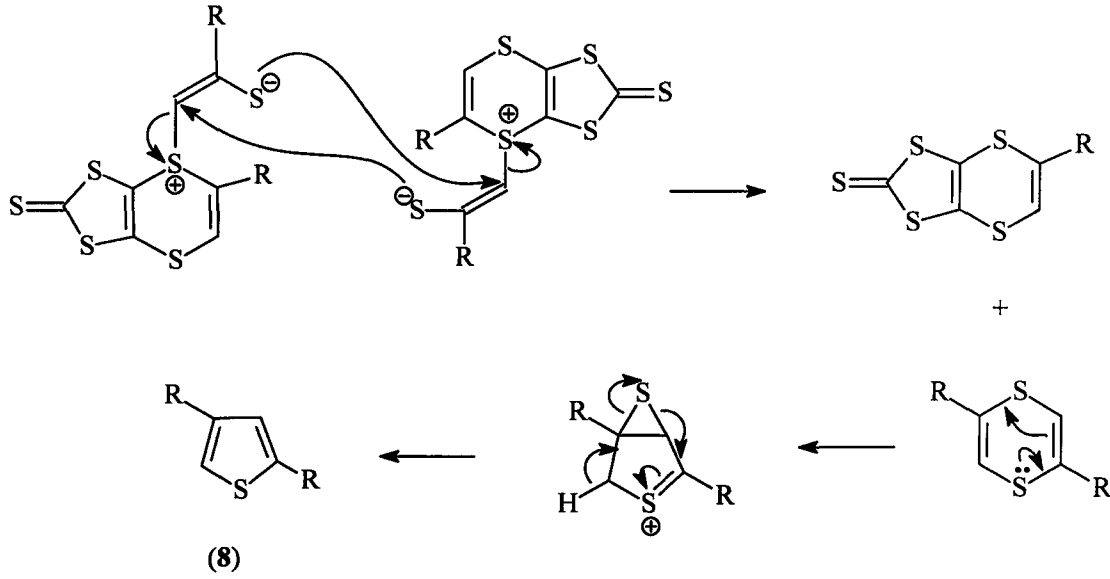
R	P_4S_{10}		Lawesson's reaktantı	
	Ditiyin (6) %	Tiyofen (7)%	Ditiyin (6) %	Tiyofen(7) %
4-BrPh	40	2	35	18
4-MeOPh	45	15	30	27
Ph	49	-	40	17
CH ₃	52	-	5	-

Diğer taraftan reaksiyon LR ile yapıldığı zaman ana ürün tiyofen halkası olmaktadır. Reaksiyon süresi en önemli faktördür. P_4S_{10} ile yapılan reaksiyonlarda reaksiyon süresi yaklaşık 3 saat iken LR ile yapılan reaksiyonda bu süre artmaktadır. Bu da reaksiyon süresi uzadığı için 1,4-ditiyin halkasındaki sülfür atomunun koparak tiyofen halkasına dönüştüğünü göstermektedir. 1,8-diketon reaksiyonunda R=CH₃ olduğu zaman LR ile yapılan reaksiyonda % 5 oranında 1,4-ditiyin oluşurken P_4S_{10} ile yapılan reaksiyonda % 52 oranında 1,4-ditiyin halkası oluşmaktadır.

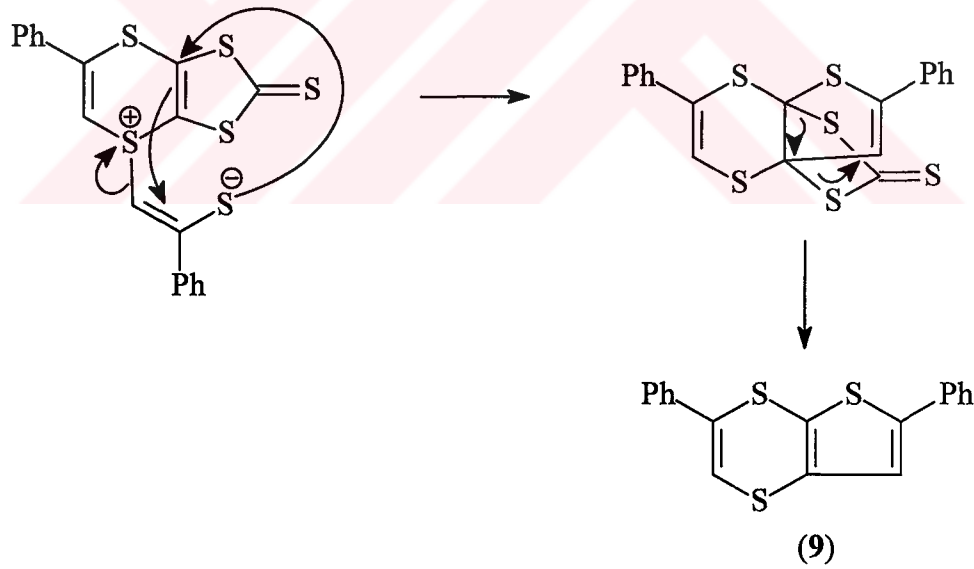
¹H-NMR 1,4-ditiyin ve tiyofen halkası üzerinde yeralan tek protonun bağlı olduğu substitüente ve halkanın 5'li veya 6'lı olmasına göre değiştiğini göstermektedir. 1,4-ditiyin halkasında 6.19-6.68 ppm arasında gözleniyor olmasına rağmen tiyofende bu 7.28-7.54 ppm arasında değişen değerlerde olmaktadır.

R grubunda fenil halkası olduğu zaman Şekil.4.7'de gösterilen 2,4-disubstitue tiyofen (8) ve Şekil.4.8'de gösterilen 3,6-Difeniltiyone[2,3-b][1,4]ditiyine (9) gibi

yan ürünlerin oluştuğu düşünülmektedir. Yan ürünleri oluşum mekanizması Şekil.4.7 ve Şekil.4.8’de gösterilmiştir.

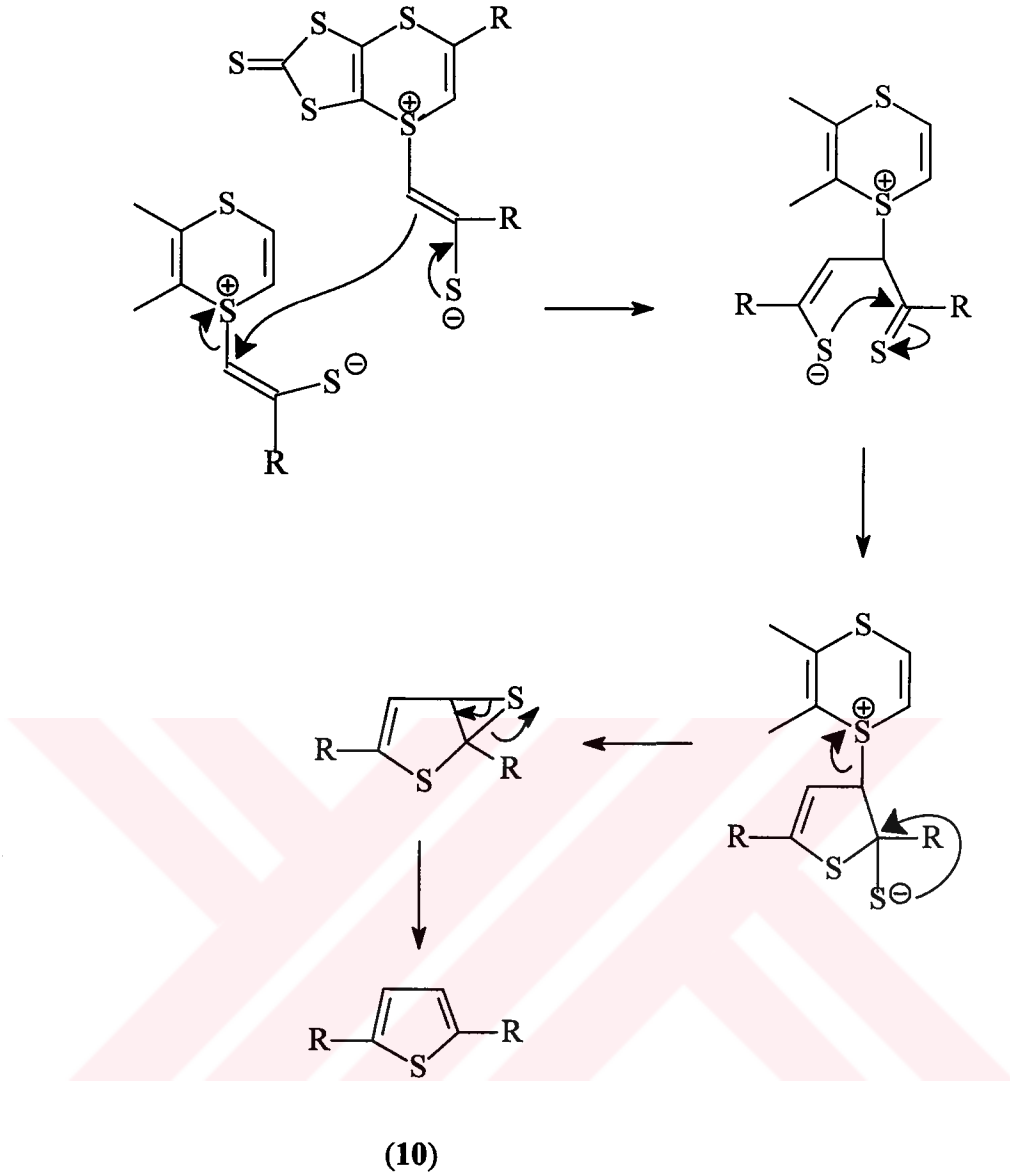


Şekil.4.7. 2,4-disubstitue tiyofen oluşum mekanizması



Şekil.4.8. 3,6-Difeniltiyone[2,3-b][1,4]ditiyine oluşum mekanizması

R grubunda fenil ve 4-BrPh grupları olduğu zaman oluşan 2,5-disubstitue tiyofen yan ürünlerin mekanizmasının Şekil.4.9’da olduğu gibi düşünülmektedir.

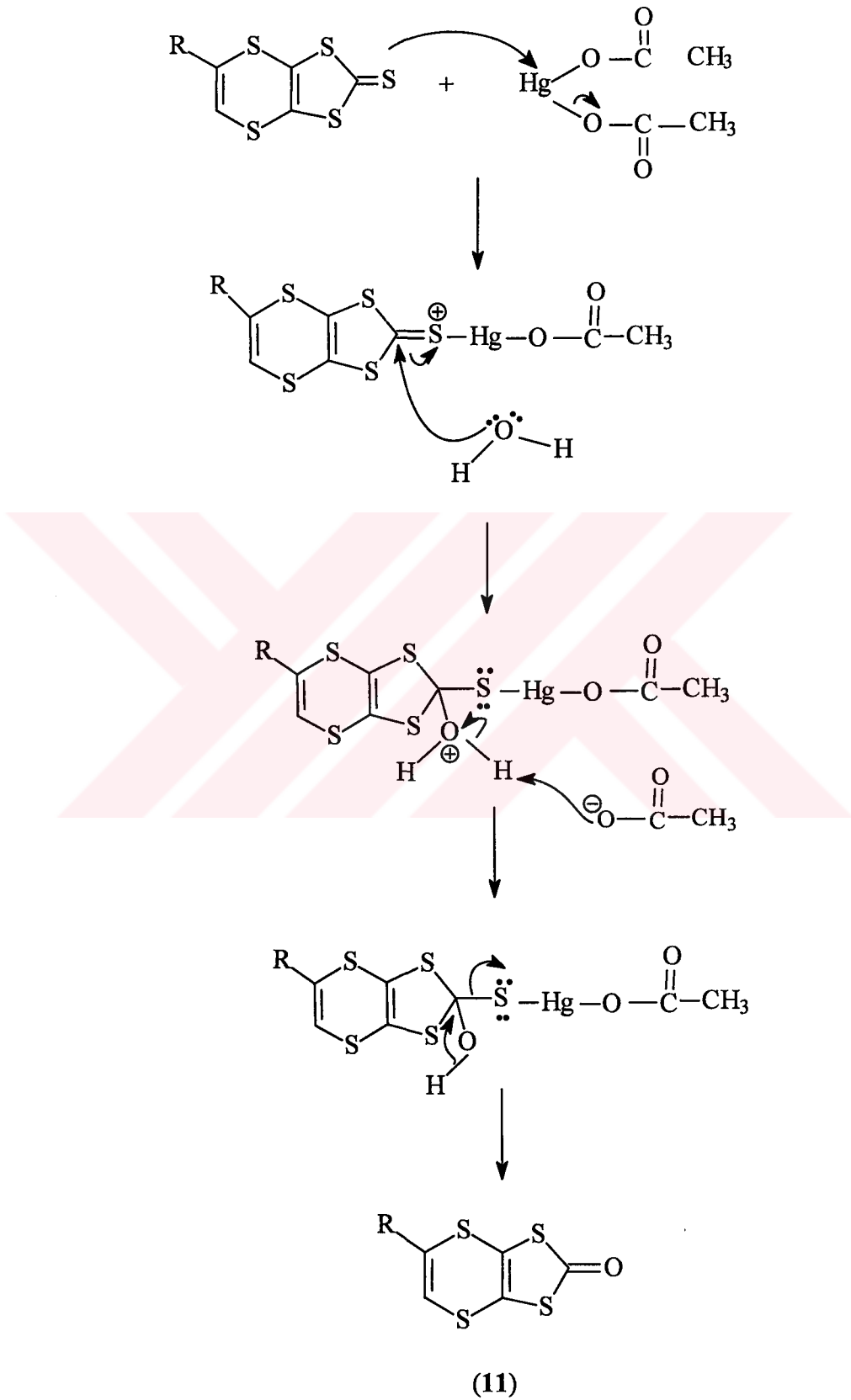


R= Ph, 4-BrPh

Şekil.4.9. 2,5-disubstitue tiyofen oluşum mekanizması

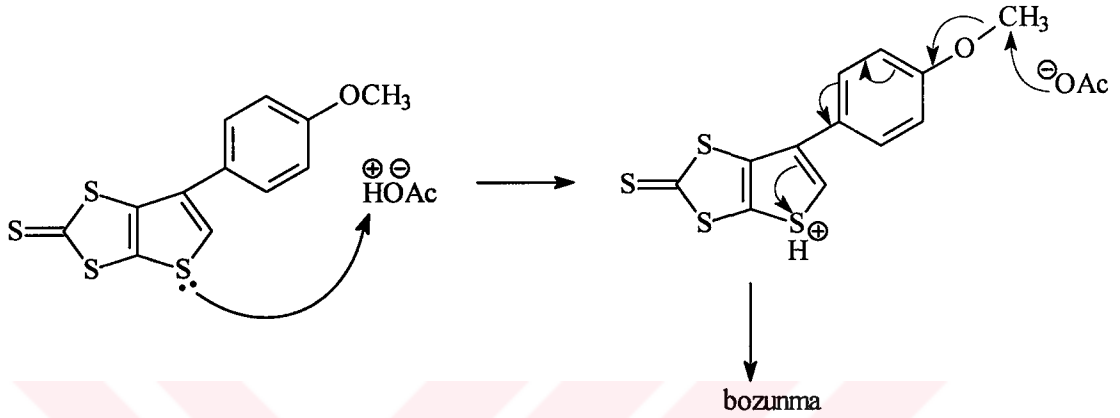
4.6. Oxo bileşiğinin oluşumu:

1,8-diketonların LR ve P_4S_{10} ile halka kapama reaksiyonu sonucu oluşan 1,4-ditiyin ve tiyofen halkalarının $Hg(OAc)_2$, $CHCl_3$ ve Glacial asetik asit içerisinde reaksiyon sonucu exosiklik sülfür atomu oksijen atomuyla yer değiştirir. Bu reaksiyon mekanizmasının Şekil.4.11 'de olduğu gibi düşünülmektedir.



Şekil.4.10. Oxo bileşiğinin oluşumu mekanizması

Tiyofen halkasında da mekanizmanın aynı olduğu düşünülmektedir. Oksijene çevirme reaksiyonu 1,4-ditiyin (6) ve tiyofen (7) halkalarının bütün türevlerinde % 80-90 oranında verimle elde edilir. Fakat R=OCH₃, tiyofen halkasında verim % 35'e düşmüştür. Bunun sebebi tiyofen halkasının 1,4-ditiyin halkasına göre daha planar olup delokalizasyonla elektronların yayılıp oksidasyona uğraması olabilir. Mekanizmayı Şekil.4.11.'deki gibi gösterebiliriz.

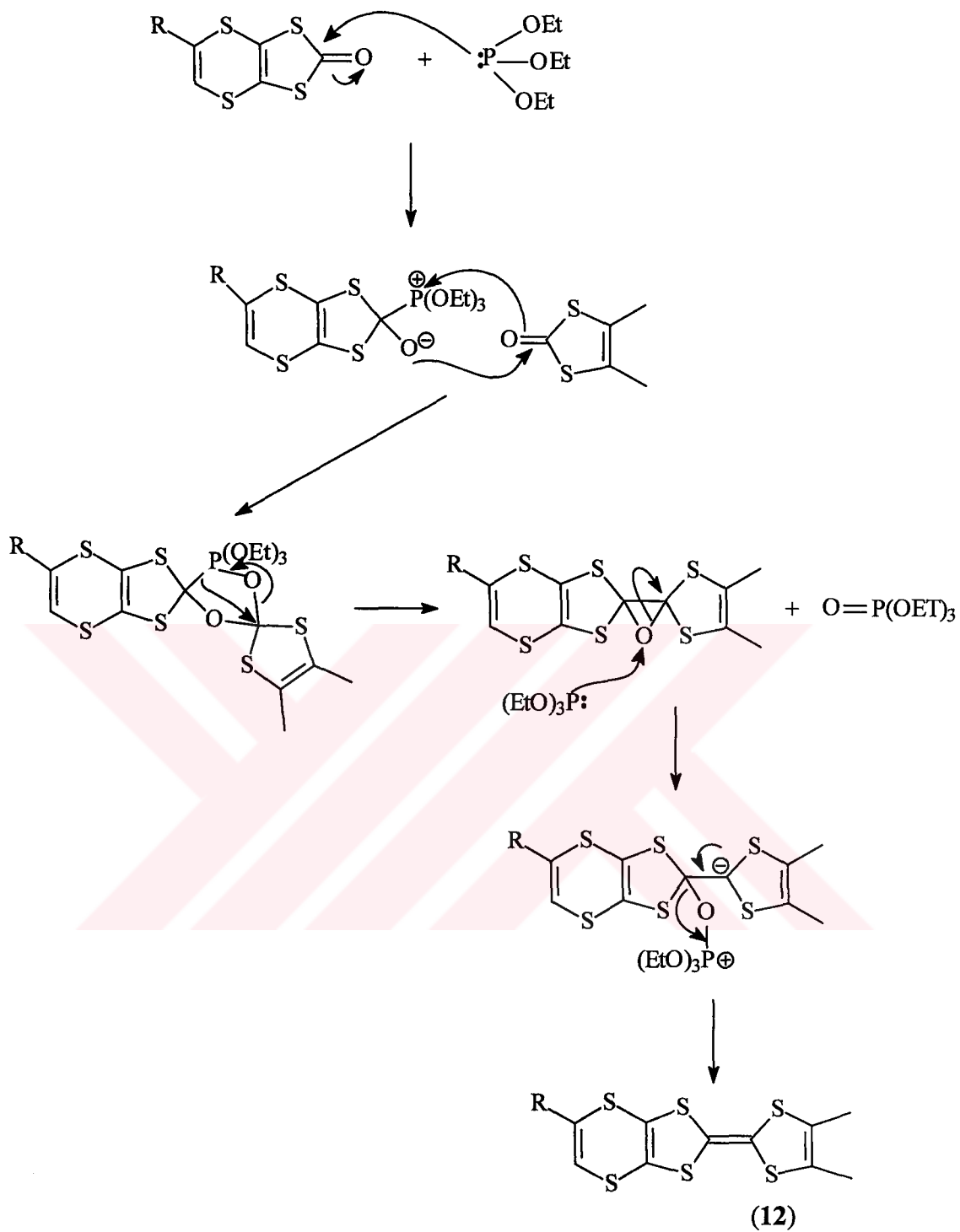


Şekil.4.11. Tiyofen halkasında O,S-değişim mekanizması

4.7. Birleştirme Reaksiyonu:

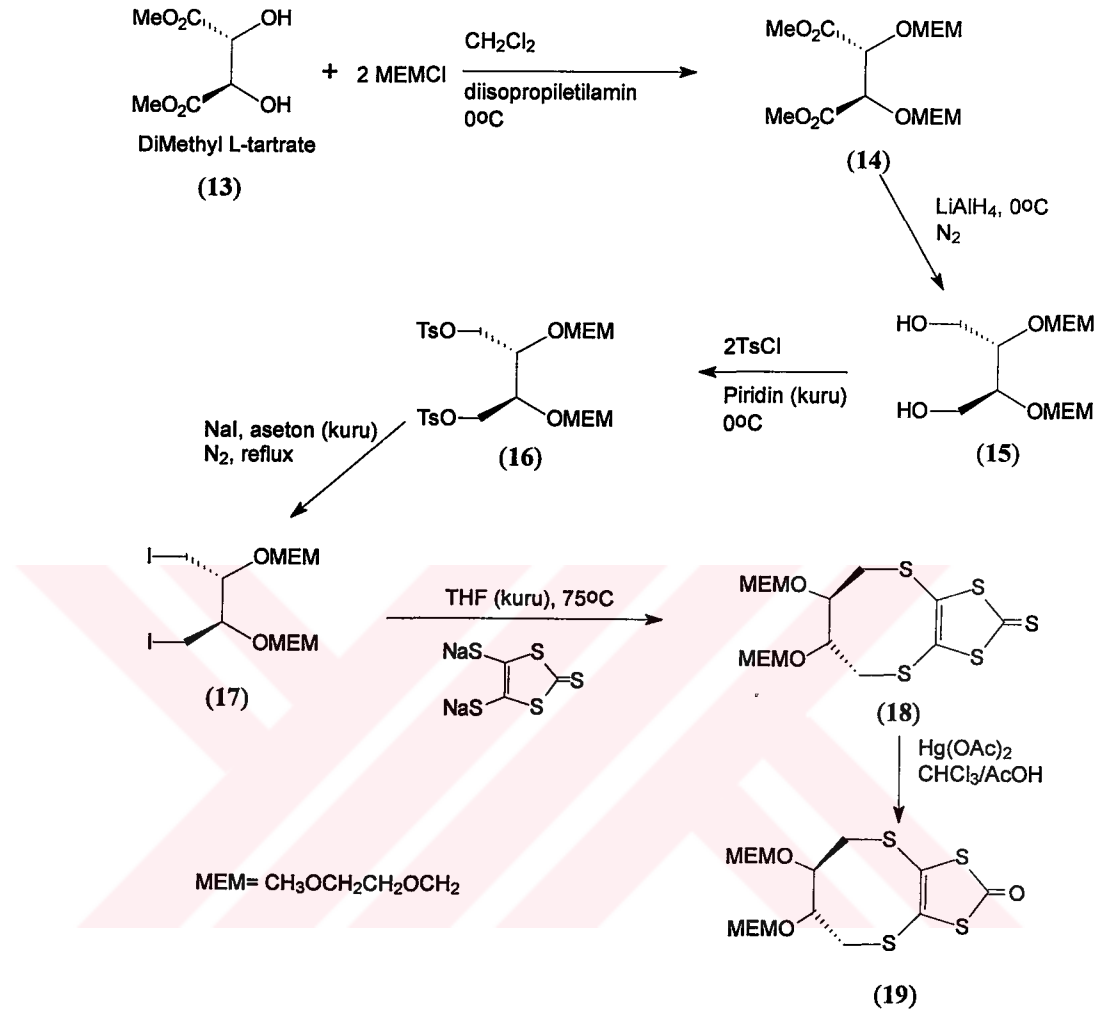
1,4-ditiyin (6) ve tiyofen (7) molekülleri literatürde belirtildiği gibi yeni distillenmiş P(OEt)₃ ile N₂ atmosferinde 110 °C 'de reaksiyon yapılır. Mekanizmanın Şekil.4.12. 'deki gibi olduğu düşünülmektedir.

Bu mekanizmanın tiyofen halkası içinde aynı olduğu düşünülmektedir. Birleştirme reaksiyonu sonucu dört tane ürün meydana gelir. Cross couple, iki tane self couple oluşur. Fakat 1,4-ditiyin veya tiyofenin self couple ürünü cis-trans izomer karışımı şeklinde bulunur. Bu karışımlar kolon kromatografisiyle ayrılır. Cross couple ürün (12) genellikle iki self couple ürünün arasında gelmektedir. Fakat R=4-PhBr ve 4,5-di(metilsülfanil)-1,3-ditiyol-2-one ile yapılan couple reaksiyonunda cross couple ürün iki self couple'ın önünde gelmiştir.



Şekil.4.12. Coupling Maddenin oluşum mekanizması

4.8. MEM-gruplarını takma reaksiyonları/I. yöntem :



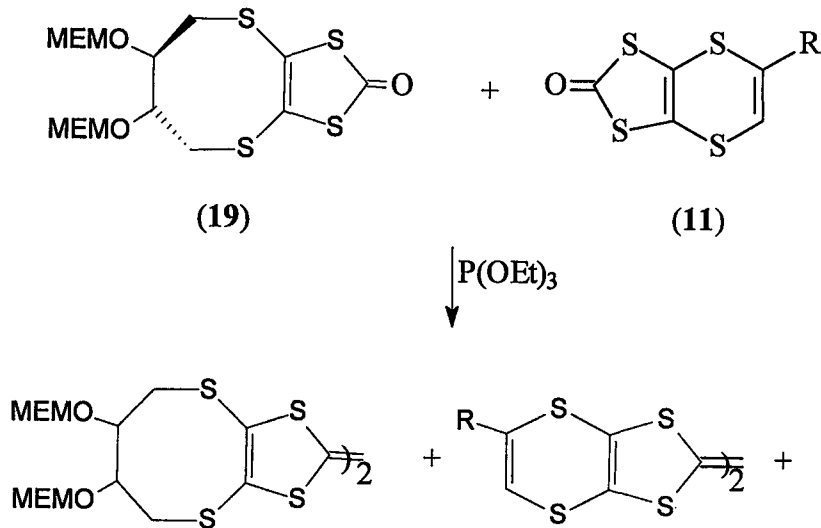
Şekil.4.13. MEM-gruplarını takma reaksiyonları/I. yöntem

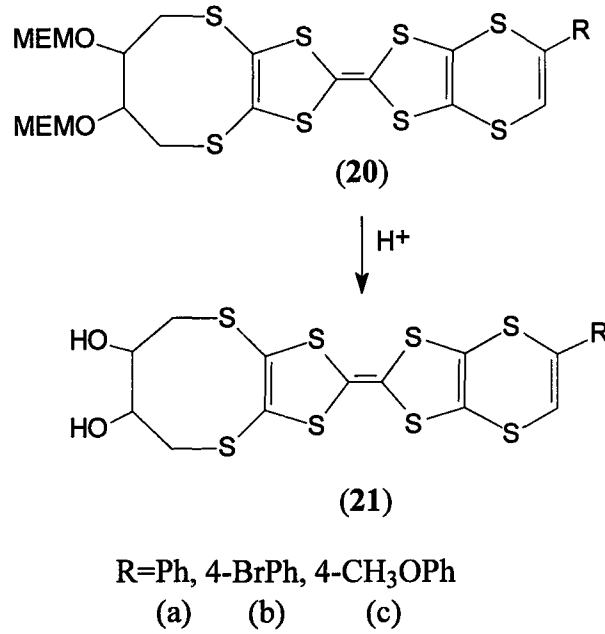
(14)'ün sentezinde hidroksil gruplarını korumak için kullanılan methoxyethoxymethyl (MEM) grupları, aynı zamanda sentez aşamalarında araürünlerin çözünürlüğü artırır. Dimetil-L-tartrate (13)'ün, MEM-Cl ve diisopropylethylamine ile reaksiyonu sonucu MEM ile korunmuş diester (14) elde edilir. Diester lityumaliminyum hidrür ile diol (15) indirgenerek ditosilata (16) dönüştürülür. Aseton içerisinde sodyum iodide ile ditosilat diiyodide (17) dönüştürülür. Elde edilen madde başlangıç maddesini ve monoiyotlanmış maddeyi de içerir. Distilasyon dekompozisyona sebep olacağından herhangi bir saflaştırma yapmadan bir sonraki adımda kullanılır. Kuru THF'de reaksiyon sonucu % 70 verimle dithiolate (18) oluşur. ¹³C-NMR spektrumu thione karbon atomunun 211.2

ppm, sp^3 karbon atomlarının 78.7 ve 37.8 ppm, alkenyl karbon atomları da 136.6 ppm'de pik verir. Elementel analiz ve high resolution kütle spektrofotometresi yardımıyla molekülün yapısı tamamen karakterize edilir. (18)'de, civaasetat ile asetik asit ve kloroform içersinde exosiklik sülfür atomu oksijen atomuyla yerdeğiştirir. ^{13}C NMR Spektrumu 189.2 (C=O), 78.8 (6-,7-C) ve 38.3 (5-,8-C) piklerini gösterir. EI Mass spektrumuyla molekülün ağırlığı bulunur. Şekil.4.13'de reaksiyon oluşum aşamaları gösterilmiştir.

(19) no'lu maddenin (11) ile 110 $^{\circ}C$ 'de yeni distillenmiş $P(OEt)_3$ ile yapılan reaksiyon sonucu Şekil.4.14'de gösterilen iki tane self couple ve bir tane cross couple madde elde edilir. Bu karışımın saflaştırma işlemi kolon kromatografisiyle yapılır.1,8-diketonların halka kapanması sonucu elde edilen self couple madde cis-trans izomer karışımı şeklinde bulunur. Cross couple maddenin (20) 1H -NMR'da MEM gruplarından birisinin couple esnasında düştüğü integrallerinden görülmektedir. Ayrıca 5.18 ppm'de geniş bir OH piki vardır.

Cross couple maddesinde R grubunda fenil olduğu zaman (20a) ^{13}C -NMR spektrumu 129.3, 128.8, 127.1, 119.0 ppm de pik verir. Cross couple maddesinde R grubunda fenil olduğu zaman (20a) 1H -NMR spektrumunda hidroksi grupları doublet, dört tane metilen grubu 3.87 ve 2.82'de doublet doublet ve methine hidrojenleri 4.34-4.19 ppm arasında multipler pikler verir.



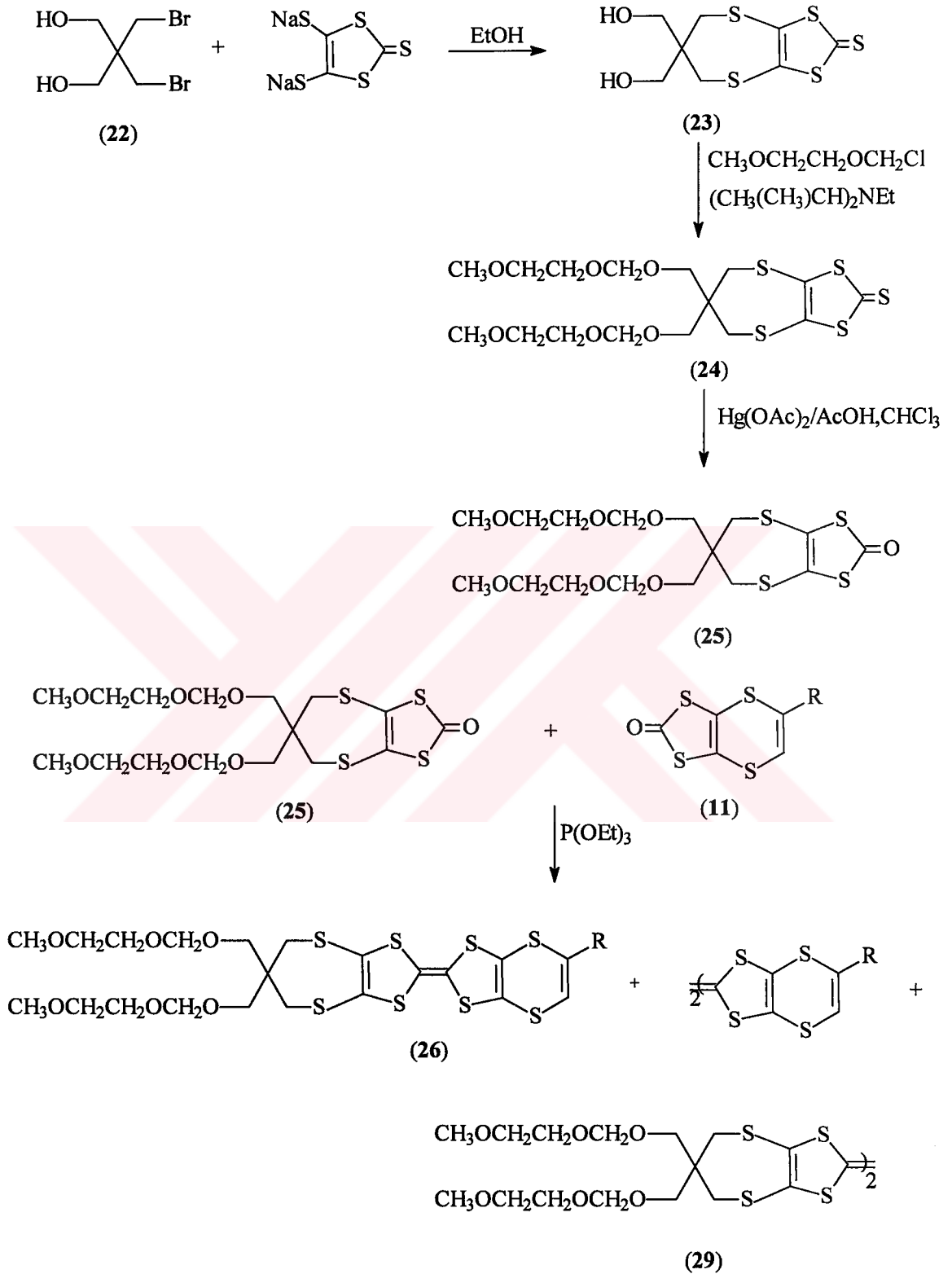


Şekil.4.14. Couple reaksiyonu

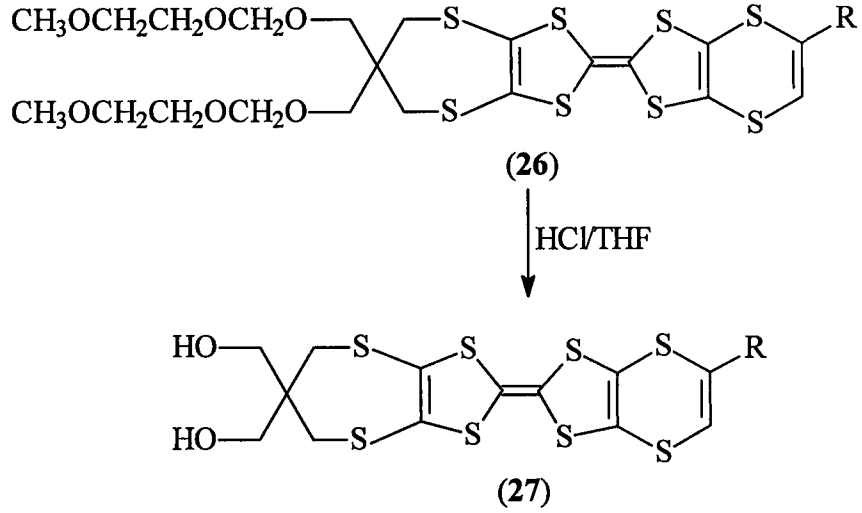
Cross couple maddesinin **(21b)** ¹³C-NMR spektrumu, 131.9, 128.5, 123.5, 119.9 ppm'de pik verir. **(21b)**'nin ¹H-NMR spektrumunda hidroksi grupları doublet, dört tane metilen grubu 4.12 ppm'de doublet ve 3.02 ppm'de geniş singlet ve methin hidrojenleri 4.32-4.19 ppm arasında multiplet pikler verir.

MEM gruplarını atmak için % 20'lik HCl ve THF'de iki gün karıştırmak gerekir. Katı sodyumkarbonat ile nötralize edilerek organik kısım alınır. Kolon kromatografisiyle saflaştırma yapılır. Maddenin yapısı ¹H, ¹³C ve Mass ile karakterize edilir. **(21a)**'da ¹H-NMR spektrumu 7.49-7.46 ve 7.34-7.31 ppm'de multiplet fenil protonlarını, 6.50 ppm'de singlet =CH protonu, 5.20 ppm'de OH, 4.34-4.19 ppm'de multiplet CH (6-,7-CH) protonları, 3.87 ppm'de 5-,8-H_α ve 2.82 ppm'de 5-,8-H_β protonlarını verir. Molekül ağırlığı Mass (EI) ile bulunmuştur. **(21b)**'de ¹H-NMR spektrumu 7.46 ve 7.35 ppm'de doublet fenil protonlarını, 6.51 ppm'de singlet =CH protonu, 5.18 ppm'de OH, 4.32-4.19 ppm'de multiplet CH (6-,7-CH) protonları, 4.12 ppm'de 5-,8-H_α ve 3.02 ppm'de 5-,8-H_β protonlarını verir. Molekül ağırlığı Mass (EI) ile bulunmuştur.

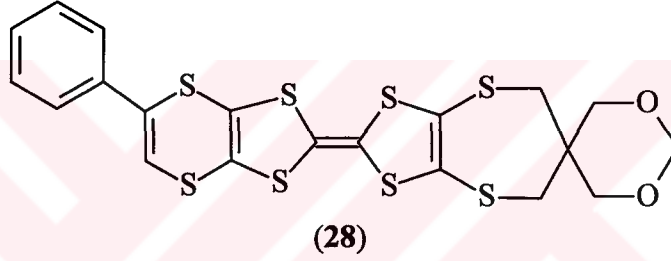
4.9. MEM Gruplarını takma reaksiyonları/II. yöntem:



Şekil.4.15. MEM Gruplarını takma reaksiyonları/II. yöntem



R = -CH₃, -Ph, -PhBr, -PhOCH₃
 (a) (b) (c) (d)



Şekil.4.16. MEM gruplarını atma

Dibromo bileşiği (22) ile disodyum tuzu kuru etanolde reflux edilip toluende kristallendirildiği zaman (23) no'lu diol elde edilir. ¹H-NMR spektrumu OH pikini 4.75 ppm'de triplet, 6-CH₂ protonlarını 3.54 ppm ve 5,-7-H protonları 2.85 ppm'de pik verir. ¹³C-NMR spektrumu 210.5 (C=S), 138.5 (3a-,8a-c), 62.3 (br, 6,6-CH₂), 44.9 (5-,7-C), 36.0 (6-c) piklerini verir.

(23) no'lu maddenin MEM-Cl ve diisoproylethylamine ile kuru CH₂Cl₂'de reaksiyonu sonucu MEM grupları takılı (24) no'lu madde elde edilir. ¹H-NMR spektrumu metoksietoksimetoksi'nin 2xOCH₂O pikini 4.71'de singlet, 2x OCH₂OCH₂CH₂O 3.61'de multipler ve 2xOCH₃ piki 3.40'da singlet pik verir. ¹³C-NMR spektrumu, 2xOCH₂O 95.76 ppm, 2xOCH₂CH₂O 67.07 ppm ve 2xOCH₃ 59.07 ppm'de verir.

(24) no'lu thione, civa asetat, CHCl₃ ve AcOH ile oxo bileşiğine (25) dönüştürülür. ¹H-NMR spektrumu 4.65'de singlet 2xOCH₂O pikini, 2xOCH₂CH₂O 3.55'de multipler ve 2xOCH₃ piki 3.53 singlet pik verir. ¹³C-NMR spektrumu, 2xOCH₂O 95.8 ppm, , 2xOCH₂CH₂O 71.7 ppm ve 2xOCH₃ 59.0 ppm'de verir.

(25) no'lu MEM'li madde ve 1,4-ditiyin (11)'in yeni distillenmiş P(OEt)₃ ile 110 °C'de azot altında couple reaksiyonu yapılır. Reaksiyon sonunda 3 tane ürün oluşur. 2 self couple ve 1 tane cross couple oluşur. 1,4-dithiin'in self couple'ı cis-trans izomer karışımı şeklinde bulunur. Karışım kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Reaksiyon aşamaları Şekil.4.15'de gösterilmiştir. Maddenin yapısı ¹H ve ¹³C-NMR ve Kütle spektrofotometresi ile karakterize edilir.

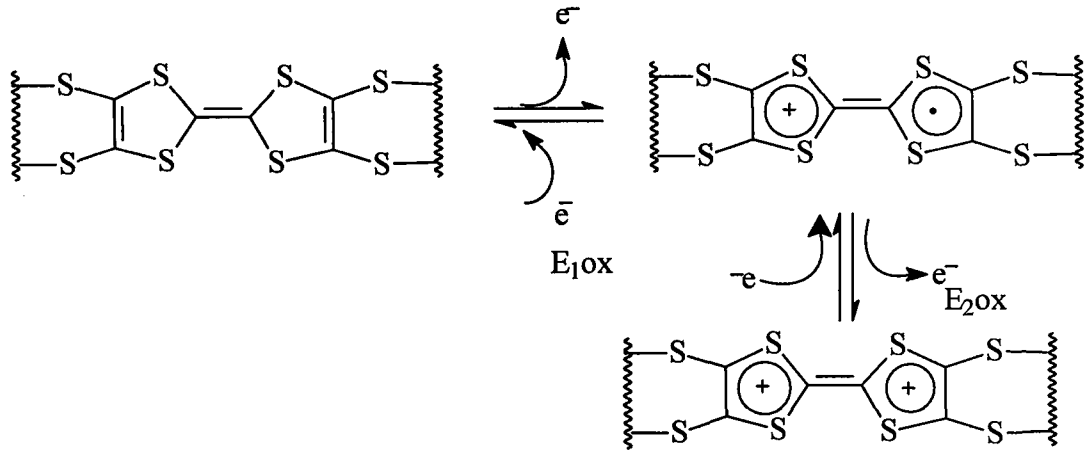
Şekil.4.16'de gösterildiği gibi cross couple'ın (26) MEM gruplarını atmak için % 20'lik HCl ve THF'de 2 gün karıştırılır. Katı sodyum karbonat ile nötralize edilerek organik kısım alınır. Maddenin yapısı ¹H, ¹³C-NMR ve Mass ile karakterize edilir. (26b) ve (26d)'nin ¹H-NMR'ında integrallere bakıldığı zaman MEM gruplarından birisinin düştüğü ve karışım halinde bulunduğunu görülmektedir. R=Ph'de (26b) MEM gruplarını atarken (28) no'lu yan ürün oluşmaktadır. (28) ¹H-NMR spektrumu 7.44-7.50 ve 7.33-7.36'da multiplet aromatik fenil protonları 6.6'da singlet =CH protonu, 4.80'de singlet OCH₂O, 3.88 singlet 2xOCH₂ ve 2.76'da singlet 2xSCH₂ pikleri bulunmaktadır.

(27b)'de ¹H-NMR spektrumu 7.57-7.62 ve 7.40-7.43 multiplet fenil protonları, 7.21'de singlet =CH protonu, 4.61 geniş OH, 3.55'de doublet 2xOCH₂ ve 2.72'de singlet 2xSCH₂ piklerini verir. (27c)'de ¹H-NMR spektrumu 7.58'de doublet doublet aromatik fenil protonları, 7.29 singlet =CH, 4.61'de geniş OH, 3.55 doublet 2xOCH₂ ve 2.75'de singlet 2xSCH₂ piklerini verir. Mass (EI) molekül ağırlığını vermektedir. (27b)'de ¹H-NMR spektrumu 7.40 ve 6.79 ppm'de doublet doublet aromatik fenil protonları 6.62 singlet =CH, 4.65 ppm'de geniş OH, 3.68 ppm singlet OCH₃, 3.59'da 2xOCH₂ ve 2.64 ppm'de singlet 2xSCH₂ piklerini verir.

(26a)'daki MEM gruplarını atarken madde dekompose olduğu için izole edilemiyor. Tetra-OH (29) madde % 20'lik HCl ve THF'de iki gün karıştırılır. Katı sodyum karbonat ile nötralize edilerek organik kısım alınır.

4.10. CV Ölçüm Sonuçları:

ET'nin elektrokimyasal gelişimi literatürde [153,154] belirtildiği gibi iki adımda gerçekleşir. Şekil.4.17'de gösterildiği gibi elektronlar molekülün ditiyol birimlerinden ayrılmaktadır.



Şekil.4.17. ET'nin elektrokimyasal mekanizması

CV ölçümleri sonucu molekülün birinci ($E_{1/2(I)}$) ve ikinci ($E_{1/2(II)}$) potansiyel değerleri ölçülerek ΔE hesaplanır. Sentezlenen ditiyin halkaları ile couple olmuş maddelerin CV ölçüm sonuçları tablolarda verilmiştir.

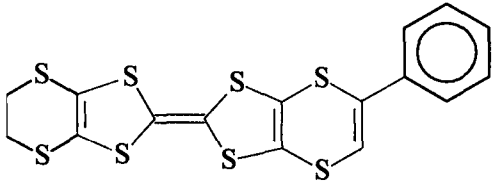
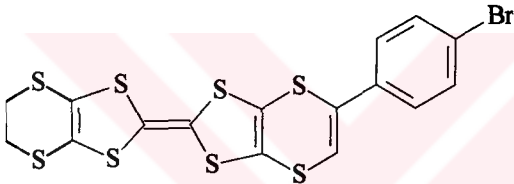
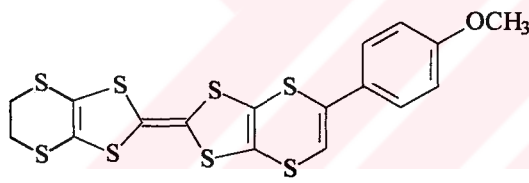
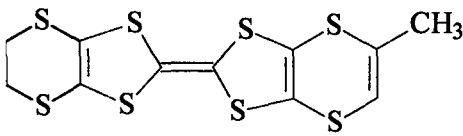
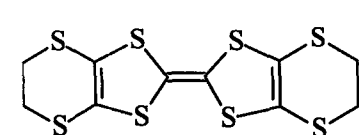
Tablo.4.2. Ditiyin ve dimetil ile couple olmuş maddeler

Couple maddeler	$E^1_{1/2}$ V	$E^2_{1/2}$ V	ΔE
	0.49	0.63	0.14
	0.47	0.72	0.25
	0.50	0.63	0.13
	0.42	0.66	0.24
	0.50	0.77	0.27

1Mm MeCN, NaClO₄ (0.1 M) Ag/AgCl, 100mVs⁻¹

Tablo.4.2’de yeralan maddelerin ikinci oksidasyon potansiyelleri (R= Ph, 4-BrPh ve CH₃) ET’den düşüktür. R= 4-CH₃OPh’de birinci oksidasyon potansiyeli ET’ye benzer fakat buradada II.oksidasyon potansiyeli ET’den düşüktür.

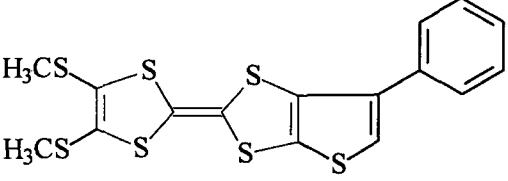
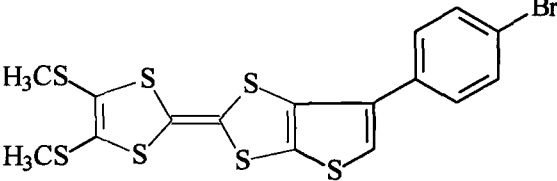
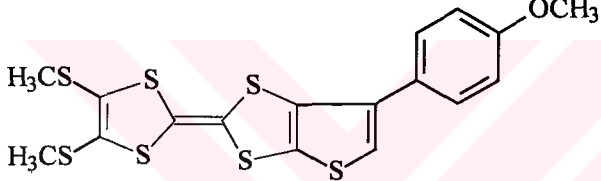
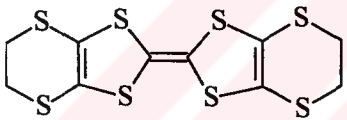
Tablo.4.3. Ditiyin ve yarım ET ile couple olmuş maddeler

Couple maddeler	E ¹ _{1/2} V	E ² _{1/2} V	ΔE
	0.66	0.96	0.30
	0.68	1.00	0.32
	0.60	0.95	0.35
	0.64	0.99	0.24
	0.51	0.85	0.34

1Mm CH₂Cl₂, TBABF₄ (0.1 M) Ag/AgCl, 115 mVs⁻¹

Tablo.4.3’de yeralan maddelerin birinci ve ikinci oksidasyon potansiyelleri ET ile karşılaştırıldığı zaman daha yüksektir.ET’nin birinci oksidasyon potansiyeli 0.51 iken ikinci oksidasyon potansiyeli 0.85’dir.

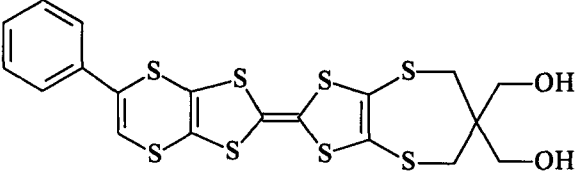
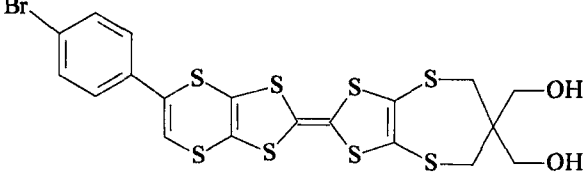
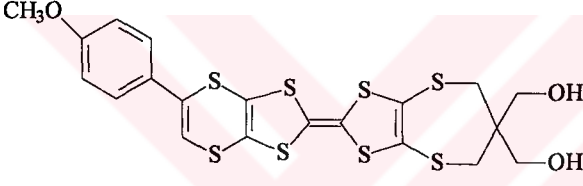
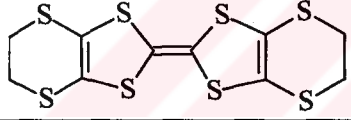
Tablo.4.4. Tiyofen ve dimetil ile couple olmuş maddeler

Couple maddeler	$E^1_{1/2}$ V	$E^2_{1/2}$ V	ΔE
	0.59	0.86	0.27
	0.62	0.94	0.32
	0.51	0.83	0.32
	0.51	0.85	0.34

1Mm CH₂Cl₂, TBABF₄ (0.1 M) Ag/AgCl, 115 mVs⁻¹

Tablo.4.4'de yeralan maddelerin birinci ve ikinci oksidasyon potansiyelleri yaklaşık olarak ET'ye benzerdir. Bu grup içerisinde R= 4-CH₃OPh en düşük oksidasyon potansiyeline sahiptir.

Tablo.4.5. Ditiyin ile couple olmuş OH'lı maddeler

Couple maddeler	$E^1_{1/2}$ V	$E^2_{1/2}$ V	ΔE
	0.49	0.74	0.25
	0.50	0.76	0.26
	0.42	0.70	0.22
	0.50	0.77	0.27

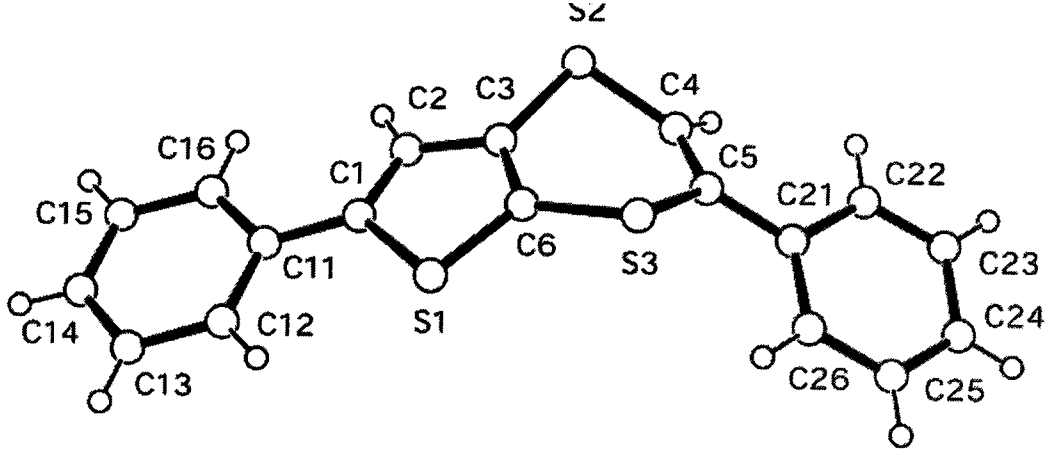
1Mm MeCN, NaClO₄ (0.1 M) Ag/AgCl, 100mVs⁻¹

Tablo.4.5'de yeralan maddelerin birinci ve ikinci oksidasyon potansiyelleri ET'ye benzerdir. Tablo.4.5'de yeralan R= 4-CH₃OPh maddesinin birinci ve ikinci oksidasyon potansiyelleri ET ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük olduğu görülmektedir.

R grubuna bağlı olan substituentlerin elektron verici ve çekici olmasına göre siklik voltametri değerlerinin değiştiği düşünülmektedir.

4.11. 3,6-Difeniltiyone[2,3-b][1,4]ditiyine'in X-Ray kristal yapısı:

Şekil.4.19'da 3,6-Difeniltiyone[2,3-b][1,4]ditiyine'in X-Ray kristal yapısı gösterilmektedir.



Şekil.4.18. 3,6-Difeniltiyone[2,3-b][1,4]ditiyine'in X-Ray kristal yapısı

KAYNAKLAR

- [1] **Simon, R. and Smith, A.**, 1988. Superconductors, Conquering Technology's New Frontier Plenum Press, New York and London
- [2] **Williams, J.M., Ferraro, J.R., Thorn, R.J., Carlson, K.D., Geiser, U., Wang, H.H., Kini, A.M., Whangbo, M.H.**, 1992. Organic Superconductors (Including Fullerenes) Synthesis, Properties and Theory, Prentice Hall, New Jersey
- [3] **McCoy, H.N., Moore, W.C.**, 1911. Electronic properties of superconductors, *J.Am.Chem.Soc.*, **33**, 273
- [4] **Amakatsu, H., Inokuchi, H., Matsunaga, Y.**, 1954. New electron donor molecules, *Nature*, **173**, 168
- [5] **Melby, L.R., Harder, R.J., Herther, W.R., Mahler, W., Benson, R.E., Mochel, W.E.**, 1962. Substituted Quinodimethans. II. Anion radical derivatives and complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan *J.Amer.Chem.Soc.*, **84**, 3374-3387
- [6] **Krogmann, K.**, 1969. Organic solids, *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.*, **8**, 35
- [7] **Wuld, F., Smith, G.M., Hufnagel, E.J.**, 1970. Synthesis of Tetrathiafulvalene, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1453
- [8] **Johannsen, I., Lerstrup, K., Henriksen, L., Bechgaard, K.**, 1984. A Novel Exchange-Reaction Between Diselenides And Bis(N,N-Dialkylselenocarbamoyl)Selenides - Application in The Synthesis Of Tetraselenafulvalene (TSF), *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, (2), 89-90
- [9] **Conwell, E.M., Jacobsen, C., Mortensen, K., Bechgaard, K.**, 1980. Low-Temperature Mobility in (TMTSF)₂PF₆, A New Quasi 1-D Conductor, *Bull.of the Amer.Chem.*, **25** (3): 216-216
- [10] **Mizuno, M., Garito, A.F., Cava, M.P.**, 1978. Organic Metals - Alkylthio Substitution Effects in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Charge-Transfer Complexes, *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, (1), 18-19
- [11] **Parkin, S.S.P., Engler, E.M., Schumaker, R.R., Lagier, R., Lee, V.Y., Scott, J.C., Greene, R.L.**, 1983. Superconductivity in a New Family Of Organic Conductors, *Physical Review Letters*, **50** (4), 270-273

- [12] **Pedersen, H.J., Scott, J.C., Bechgaard, K., Jacobsen, C.S., Mørtensen, K.,** 1980. Properties Of 5 Highly Conducting 1-Dimensional Organic Salts - (TMTSF)₂X, X=PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, Bf₄⁻, And No₃⁻, Derived From Tetramethyltetraselenatfulvalene (TMTSF), *Bulletin Of The American Physical Society*, **25** (3), 216-216
- [13] **Awano, H., Kawase, K., Asai, M., Ohgashi, H., Ohshima, S., Akiyama, K., Kato, M.,** 1992. Thin-Films Of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ Prepared By An Electrodeposition Method, *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1- Regular Papers*, **31** (6A), 1899-1900
- [14] **Echegoyen, L., Echegoyen, L.E.** 1998. Electrochemistry of fullerenes and their derivatives, *Accounts Of Chemical Research*, **31** (9), 593-601
- [15] **Melby, L.R.,** 1965. Synthesis of TCNQ, *Can.J.Chem.*, **43**, 1448
Epstein, F.H., Etemad, S., Garito, A.F. and Heeger, A.J., 1972. The new acceptor molecules, *Phys.Rev.* **B5**, 952
- [16] **Ferraris, D., Cowan, D.O., Walatka, V.V. and Perstein, J.H.,** 1992. Organic superconductors, *J.Amer.Chem.Soc.*, **94**, 3372
- [17] **Jerome, D., Mazaud, A., Ribault, M. and Bechgaard, K.,** 1980. Superconductivity and absence of a Kohn Anomaly in the Quasi-one-Dimensional Organic Conductor-(TMTSF)₂AsF₆⁽⁺⁾, *J.Phys.Lett.* **L95**, **24**, 41
- [18] **Bechgaard, K., Jacobsen, C.S., Mortensen, K., Pedersen, H.J., Thorup, N.,** 1980. Properties of 5 highly conducting salts - (TMTSF)₂X, X=PF₆⁻, AsF₆⁻, BF₄⁻ and No₃⁻, derived from tetramethyltetraselenatfulvalene (TMTSF), *Solid State Communications.*, **33** (11), 1119-1125
- [19] **Coulon, C., Delhaes, P., Flandrois, S., Lagnier, R., Bonjour, E., Fabre, J.M.** 1982. A New Survey Of The Physical-Properties Of The (TMTTF)₂ X-Series - Role Of The Counterion Ordering, *Journal De Physique.*, **43** (7), 1059-1067
- [20] **Bechgaard, K.,** 1982. TMTSF 2X Salts - Preparation, Structure And Effect Of The Anions, *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, **79** (1-4), 1-13
- [21] **Ishiguro, T and Yamaji, K.,** 1990. Organic Superconductors, Solid State Sciences, Springer Verlag
- [22] **Balicas, L., Behnia K, Kang, W., Aubansenzier. P., Canadell, E., Jerome, D., Ribault, M., Fabre J.M.,** 1994. (TMTTF)₂Br - The 1st Organic Superconductor in the (TMTTF)₂X Family, *Advanced Materials*, **6** (10), 762-765
- [23] **Williams, J.M. and Carneiro, K.,** 1985. Organic Superconductors-Synthesis, Structure, Conductivity and Magnetic Properties, *Adv.Inorg.Chem. Radiochem.*, **29**, 294-296

- [24] **Yagubskii, E.B.**, 1993. Design Of Organic Superconductors - Successes And Disappointments, *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, **230**, 631-648
- [25] **Iqbal, Z., Baughman, R.H., Ramakrishna, B.L., Khare, S., Murthy, N.S., Bornemann, H.J., Morris, D.E.**, 1991. Superconductivity At 45-K In Rb/Tl Codoped C₆₀ and C₆₀/C₇₀ Mixtures, *Science*, **254** (5033), 826-829
- [26] **Bryce, M.R.**, 1995. Current Trends in Tetrathiafulvalene Chemistry - Towards Increased Dimensionality, *Journal of Material Chem.*, **5** (10), 1481-1496
- [27] **Otsubo, T., Aso, Y. and Takimiya, K.**, 1996. Dimerictetrathiafulvalenes: New electron donors, *Adv. Mater.*, **8** (3), 203
- [28] **Papavassiliou, G.C., Mousdis, G.A., Zambounis, J.S., Terzis, A., Hountas, A., Hilti, B., Mayer, C.W., Pfeiffer, J.**, 1988. Low-Temperature Measurements Of The Electrical Conductivities Of Some Charge-Transfer Salts With The Asymmetric Donors MDT-TTF, EDT-TTF and EDT-DSDTF - (MDT-TTF)₂AuI₂, A New Superconductor (T_c=3.5-K At Ambient Pressure), *Synthetic metals*, **27**, (3-4), B379-B383
- [29] **Kato, R., Yamamoto, K., Okano, Y., Tajima, H., Sawa, H.**, 1997. A new ambient-pressure organic superconductor (TMET-STF)(2)BF₄ [TMET-STF equals trimethylene(ethylenedithio)diselenadithiafulvalene], *Chemical Communications*, (10), 947-948
- [30] **Misaki, Y., Higuchi, N., Fujiwara, H., Yamabe, T., Mori, T., Mori, H., Tanaka, S.**, 1995. (DTEDT)[Au(CN)(2)](0.4) - An Organic Superconductor Based On The Novel Pi-Electron Framework Of Vinylogous Bis-Fused Tetrathiafulvalene, *Angewandte Chemie-International Edition In English*, **34**, (11), 1222-1225
- [31] **Mori, T., Inokuchi, H.**, 1987. Superconductivity In (BEDT-TTF)₃Cl₂. 2H₂O, *Solid State Communications*, **64** (3), 335-337
- [32] **Kurmoo, M., Graham, A.W., Day, P., Coles, S.J., Hursthouse, M.B., Caulfield, J.L., Singleton, J., Pratt, F.L., Hayes, W., Ducasse, L., Guionneau, P.**, 1995. Superconducting and Semiconducting Magnetic Charge-Transfer Salts - (BEDT-TTF)(4)AFe(C(2)O₄)(3)Center-Dot-C₆H₅CN (A=H₂O, K, NH₄), *Journal Of The American Chemical Society*, **117** (49), 12209-12217
- [33] **Otsubo, T., Aso, Y., Takimiya, K.**, 1996. Dimeric tetrathiafulvalenes: New electron donors, *Advanced Materials*, **8** (3), 203
- [34] **Mori, T., Misaki, Y., Fujiwara, H., Yamabe, T.**, 1994. Crystal-Structure And Physical-Properties Of (BDT-TTP)₂ClO₄, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, **67** (10), 2685-2689

- [35] **Bryce, M.R. and Murphy, L.C.**, 1984. Organic Metals, *Nature*, **309**, 119-126
Wudl, F., 1984. From Organic Metals To Superconductors - Managing Conduction Electrons In Organic-Solids, *Acct.Chem.Res.*, **17**, 227-232
Chaikin, P.M. and Greene, R.L., 1986. Superconductivity and magnetism in organic metals, *Physics Today*, **39** (5), 24-32
Ferraro, J.R. and Williams, J.M., 1987. Introduction to Synthesis Electrical Conductors, Academic Press, London
Ishiguro, T. and Yamaji, K., 1990. Organic Superconductors, Springer-Verlag, Berlin
Bryce, M.R., 1991. Recent progress on conducting organic charge-transfer salts, *Chem.Soc.Rev.*, **20** (3), 355-390
Williams, J.M., Schultz, A.J., Geiser, U., Carlson, K.D., Kini, A.M., Wang, H.H., Kwok, W.K., Whangbo, M.H., Schirber, J.E., 1991. Organic Superconductors - New Benchmarks, *Science*, **252** (5012), 1501-1508
- [36] **Cassoux, P., Valade, L., Kobayashi, H., Kobayashi, A., Clark, R.A., Underhill, A.E.**, 1991. Molecular-Metals And Superconductors Derived From Metal-Complexes Of 1,3-Dithiol-2-Thione-4,5-Dithiolate (DMIT), *Coordination Chemistry Reviews*, **110** (1), 115-160
- [37] **Hoffman, B.M. and Ibers, J.A.**, 1983. Porphyrinic molecular metals, *Acc.Chem. Res.*, **16** (1), 15-21
Marks, T.J. 1985. Electrically Conductive Metallomacrocyclic Assemblies, *Science*, **227**, 881
- [38] **Fischer, J.E., Cox, D.E.**, 1992. Physics And Chemistry Of Fullerene-Based Solids – Preface, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, **53** (11), R5-R5
- [39] **Melby, L.R., Harder, R.J., Hertler, W.R., Mahler, W., Benson, R.E. and Mochel, W.E.**, 1962. Organic conductors and superconductors, *J.Am.Chem. Soc.*, **84**, 3374
- [40] **Bryce, M.R., Moore, A.J., Bates, P.A., Hursthouse, M.B., Liu, Z.X., Nowak, M.J.**, 1988. Conducting Salts Of Cyclic Sulfonium Cations With 7,7,8,8-Tetracyano-Para-Quinodimethane (TCNQ) - X-Ray Crystal-Structure Of 1-Methyl-1,4-Dithianium TCNQ Salt, (MDT)⁺¹ (TCNQ)⁻², 1988. *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, **22**, 1441-1442
- [41] **Hunig, S., Erk, P.** 1991. DCNQIS - New Electron-Acceptors For Charge-Transfer Complexes And Highly Conducting Radical-Anion Salts, *Adv.Mater.*, **3** (5), 225-236
- [42] **Aumuller, A., Erk, P., Klebe, G., Hunig, S., Vonschutz, J.U., Werner, H.P.**, 1986. A Radical-Anion Salt Of 2,5-Dimethyl-N,N'-Dicyanoquinonediimine With Extremely High Electrical-Conductivity, *Angewandte Chemie-International Edition In English*, **25** (8), 740-741

- [43] Williams, J.M., 1985. Organic superconductors, *Prog.Inoorg.Chem.*, **33**, 183-220
- [44] Kobayashi, A., Kim, H., Sasaki, Y.,et.al., 1987. The first molecular superconductor based on π -acceptor molecules and closed shell cations, $[(CH_3)_4N][Ni=di(mit)_2]_2$: low temperature X-ray studies and superconducting transition, *Chem.Lett.*, **9**, 1819-1822
- [45] Inabe, T., Marks, T.J., Burton, R.L.,et.al., 1985. Highly conductive metallophthalocyanine assemblies-Structure,charge transport and anisotropy in the metal-free molecular metal hydrogen phthalocyanine iodide ($H_2(Pc)I$), *Solid State Comm.*, **54**, 501-504
- [46] Hebard, A.F., Rosseinsky, M.J., Haddon, R.C.,et.al.,1991. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} , *Nature*, **350**, 600-601
- [47] Palstra, T.T.M., Haddon, R.C., Hebard, A.F., Zaanen, J., 1992. Electronic Transport-Properties Of K_3C_{60} Films, *Physical Review Letters*, **68** (7), 1054-1057
Holczer, K., Klein, O., Huang, S.M., Kaner, R.B., Fu, K.J., Whetten, R.L., Diederich, F., 1991. Alkali-Fulleride Superconductors - Synthesis, Composition, And Diamagnetic Shielding, *Science*, **252** (5009), 1154-1157
- [48] Murphy, D.W., Rosseinsky, M.J., Fleming, R.M., Tycko, R., Ramirez, A.P., Haddon, R.C., Siegrist, T., Dabbagh, G., Tully, J.C., Walstedt, R.E., 1992. Synthesis and Characterization of Alkali-Metal Fullerenes – A_xC_{60} , *J.Phys.Chem.Solids*, **53**, 1321
- [49] Bryce, M.R., 1995. Current trends in Tetrathiafulvalene Chemistry:Towards Increased Dimensionality, *J.Mater.Chem.*, **5** (10), 1481-1496
- [50] Kini, A.M., Geiser, U., Wang, H.H., Carlson, K.D., Williams, J.M., Kwok, W.K., Vandervoort, K.G., Thompson, J.E., Stupka, D.L., Jung, D., Whangbo, M.H., 1990. A New Ambient-Pressure Organic Superconductor, $Kappa-(Et)_2Cu[N(CN)_2]Br$, With The Highest Transition-Temperature Yet Observed (Inductive Onset $T_c = 11.6$ K, Resistive Onset = 12.5 K), *Inorganic Chemistry*, **29** (14), 2555-2557
Williams, J.M., Kini, A.M., Wang, H.H., Carlson, K.D., Geiser, U., Montgomery, L.K., Pyrka, G.J., Watkins, D.M., Kommers, J.M., Boryschuk, S.J., Crouch, A.V.S., Kwok, W.K., Schirber, J.E., Overmyer, D.L., Jung, D., Whangbo, M.H., 1990. From Semiconductor Semiconductor Transition (42K) to the Highest-12.5 K Organic Superconductor, $Kappa-(Et)_2Cu[N(CN)_2]Cl$, *Inorganic Chemistry*, **29** (18), 3272-3274
- [51] Bender, K., Dietz, K., Endres, H., Helberg, H.W., Hennig, I., Keller, H.J., Schafer, H.W., Schweitzer, D., 1984. $(BEDT-TTF)_2+J_3(-)$ - A Two-Dimensional Organic Metal, *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, **107** (1-2), 45-53

- [52] **Murata, K., Tokumoto, M., Anzai, H., Bando, H., Saito, G., Kajimura, K., Ishiguro, T.**, 1985. Superconductivity with the onset at 8-K in the Organic Conductor Beta-(BEDT-TTF)₂I₃ Under Pressure, *Journal Of The Physical Society Of Japan*, **54** (4), 1236-1239
- [53] **Desiraju, G.R.**, 1989. Crystal Engineering: The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam
Bürgi, H.B., Dunitz, J.D., Weinheim, V.C.H., 1994. Structure Correlation Vol.1 and 2
- [54] **Fan, E., Vicent, C., Geib, S.J., Hamilton, A.D.**, 1994. Molecular Recognition in the Solid-State - Hydrogen-Bonding Control Of Molecular Aggregation, *Chemistry Of Materials*, **6** (8), 1113-1117
Etter, M.C., 1990. Encoding and Decoding Hydrogen-Bond Patterns Of Organic-Compounds, *Accounts Of Chemical Research*, **23** (4), 120-126
Whitesides, G.M., Mathias, J.P., Seto, .T., 1991. Molecular Self-Assembly And Nanochemistry - A Chemical Strategy For The Synthesis Of Nanostructures, *Science*, **254** (5036), 1312-1319
- [55] **Batail, P., Laplaca, S.J., Mayerle, J.J., Torrance, J.B.**, 1981. Structural Characterization Of The Neutral-Ionic Phase-Transition In Tetrathiafulvalene-Chloranil - Evidence For C-H...O Hydrogen-Bonding, *Journal Of The American Chemical Society*, **103** (4), 951-953
Inabe, T., Okaniwa, K., Okamoto, H., Mitani, T., Maruyama, Y., Takeda, S., 1992. Proton-Transfer in N-Salicylideneanilines - Effect Of Charge-Transfer Interaction, *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, **216**, 229-234
- [56] **Desiraju, G.R.**, 1991. The C-H...O Hydrogen-Bond in Crystals - What is it, *Accounts Of Chemical Research*, **24** (10), 290-296
- [57] **Mori, T., Inokuchi, H.**, 1987. Superconductivity in (BEDT-TTF)₃Cl₂H₂O, *Solid State Communications*, **64** (3), 335-337
- [58] **Krief, A.**, 1986. Syntheses of Tetraheterofulvalenes and of Vinylene Triheterocarbonates - Strategy and Practice, *Tetrahedron*, **42** (5), 1209-1252
- [59] **Batsanov, A.S., Bryce, M.R., Cooke, G., Dhindsa, A.S., Heaton, J.N.**, N-Methylthiocarbamoyltetrathiafulvalene at 150 K, Monofunctionalized Tetrathiafulvalene (TTF) Derivatives by reactions of Tetrathiafulvalenyllithium with electrophiles - X-Ray Crystal-Structures of 4 TTF Derivatives bearing Amide, Thioamide, And Thioester Substituents, *Chemistry Of Materials*, **6** (8), 1419-1425
- [60] **Howard, J.A.K., Batsanov, A.S., Bryce, M.R., Heaton, J.N.**, 1994 N-Methylthiocarbamoyltetrathiafulvalene at 150 K, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communication*, **50**, 1956-1958

- [61] **Deuchert, K., Hunig, S.,**1978. Multistage Organic Redox Systems - General Structural Principle, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **17** (12), 875-886
- [62] **Adam, M., Mullen, K.,** 1994. Oligomeric Tetrathiafulvalenes - Extended Donors For Increasing The Dimensionality Of Electrical-Conduction, *Advanced Materials*, **6** (6), 439-459
Kobayashi, K., 1989. Sulfur Heterocycles For Organic Conductors And Superconductors, *Phosphorus Sulfur And Silicon and the Related Elements*, **43** (1-2), 187-208
- [63] **Yoshida, Z., Sugimoto, T.,** 1988. New Donors For Molecular Organic (Super)Conductors and Ferromagnets, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **27** (11), 1573-1577
- [64] **Moore, A.J., Bryce, M.R., Ando, D.J., Hursthouse, M.B.,**1991. New Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene. Derivatives With Low Oxidation Potentials, *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, (5), 320-321
- [65] **Bryce, M.R., Coffin, M.A., Clegg, W.,** 1992. New Vinylogous Tetrathiafulvalene Pi-Electron Donors With Peripheral Alkylseleno Substitution, *Journal Of Organic Chemistry*, **57** (6), 1696-1699
Moore, A.J., Bryce, M.R., 1992. New Vinylogous Tetrathiafulvalene (TTF) Pi-Electron Donors, *Tetrahedron Letters*, **33** (10), 1373-1376
- [66] **Adam, M., Bohnen, A., Enkelmann, V., Mullen, K.,** 1991. A Fully Conjugated Dimeric BEDT-TTF System - Synthesis, Crystal-Structure, And Electrical-Properties, *Adv.Mater.*, **3** (12), 600-602
- [67] **Misaki, Y., Fujiwara, H., Yamabe, T., Mori, T., Mori, H., Tanaka, S.,** 1994. Structure And Conducting Properties of BDT-TTP Salts, *Chemistry Letters*, (9), 1653-1656
- [68] **Mori, T., Misaki, Y., Yamabe, T.,** 1994. Structure and Physical-Properties Of (EP-TTP)(2)Au(CN)(2), *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **67** (12), 3187-3190
- [69] **Mizuno, M., Garito. A.F., Cava, M.P.,** 1978. . Organic Metals - Alkylthio Substitution Effects in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Charge-Transfer Complexes , *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, (1), 18-19
- [70] **Kobayashi, H., Kobayashi, A., Sasaki, Y., Saito, G., Inokuchi, H.,** 1986. The Crystal and Molecular-Structures Of Bis(Ethylenedithio)-Tetrathiafulvalene, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, **59** (1), 301-302
- [71] **Underhill, A.E.,** 1992. Molecular-Metals and Superconductors, *Journal Of Materials Chemistry*, **2** (1), 1-11

- [72] **Shibaeva, R.P., Kaminskii, V.F., Yagubskii, E.B.**, 1985. Crystal-Structures Of Organic Metals And Superconductors Of (BEDT-TTF)-I System, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **191** (1-4), 361-373
- [73] **Muller, H., Ueba, Y.**, 1993. A Novel, Nonelectrochemical Synthesis Of The Organic Superconductor $K-(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, **66** (1), 32-39
- [74] **Schlueter, J.A., Williams, J.M., Geiser, U., Dudek, J.D., Sirchio, S.A., Kelly, M.E., Gregar, J.S., Kwok, W.H., Fendrich, J.A., Schirber, J.E., Bayless, W.R., Naumann, D., Roy, T.**, 1995. Synthesis and Characterization of 2 New Organic Superconductors, $Kappa-L-[Bis(Ethylenedisulfanyl)Tetrathiafulvalene]Au-2(CF_3)(4)Center-Dot(1,1,2-Trichloroethane)$ and $Kappa-H-[Bis(Ethylenedisulfanyl)Tetrathiafulvalene]Au-2(CF_3)(4)Center-Dot(1,1,2-Trichloroethane)$ via Microelectrocrystallization, *Journal Of The Chemical Society-Chemical Communications*, (13), 1311-1312
Schlueter, J.A., Williams, J.M., Geiser, U., Dudek, J.D., Kelly, M.E., Sirchio, S.A., Carlson, K.D., Naumann, D., Roy, T., Campana, C.F., 1995. 7 New Organic Superconductors in the System $(Et)_2M(CF_3)_4(Solvent)$ ($M=Cu, Ag$) - Effect of Solvent Replacement, *Advanced Materials*, **7** (7), 634-639
- [75] **Bednorz, J.G., Muller, K.A.**, 1986. Possible High- T_c Superconductivity in The Ba-La-Cu-O System, *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, **64** (2), 189-193
- [76] **Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E.**, 1985. C_{60} - Buckminsterfullerene, *Nature*, **318** (6042), 162-163
Hebard, A.F., Rosseinsky, M.J., Haddon, R.C., Murphy, D.W., Glarum, S.H., Palstra, T.T.M., Ramirez, A.P., Kortan, A.R., 1991. Superconductivity at 18-K in Potassium-Doped C_{60} , *Nature*, **350** (6319), 600-601
Iqbal, Z., Baughman, R.H., Ramakrishna, B.L., Khare, S., Murthy, N.S., Bornemann, H.J., Morris, D.E., 1991. Superconductivity at 45-K in Rb/Tl Codoped C_{60} and C_{60}/C_{70} Mixtures, *Science*, **254** (5033), 826-829
- [77] **Matsumiya, S., Izuoka, A., Sugawara, T., Taruishi, T., Kawada, Y.**, 1993. Effect Of Methyl Substitution on Conformation and Molecular Arrangement of BEDT-TTF Derivatives in the Crystalline Environment, *Bulletin Of The Chemical Society Of Japan*, **66** (2): 513-522
- [78] **Tokumoto, M., Bando, H., Murata, K., Anzai, H., Kinoshita, N., Kajimura, K., Ishiguro, T., Saito, G.**, 1986. Ambient-Pressure Superconductivity in Organic Metals, BEDT-TTF Trihalides, *Synth.Met.*, **13**, (1-3), 9-20
- [79] **Wallis, J.D., Karrer, A., Dunitz, J.D.**, 1986. Chiral Metals - a Chiral Substrate for Organic Conductors and Superconductors, *Helv.Chim.Acta*, **69** (1), 69-70

- [80] Saito, G., 1987. Tetrachalcogenafulvalenes With Outer Chalcogeno Substituents - Precursors of Organic Metals, Superconductors, LB Films, Etc, *Pure And Applied Chemistry*, **59** (8), 999-1004
- [81] Bardeen, J.; Cooper, L.N.; Schrieffer, J.R.; 1957. Molecular metals and superconductors: The BSC Theory, *Phys. Rev.*, **108**, 1175
- [82] Beno, M.A., Wang, H.H., Kini, A.M., Carlson, K.D., Geiser, U., Kwok, W.K., Thompson, J.E., Williams, J.M., Ren, J.Q., Whangbo, M.H., 1990. The 1st Ambient Pressure Organic Superconductor Containing Oxygen in the Donor Molecule, Beta-M-(BEDO-TTF)₃Cu₂(NCS)₃, T_c=1.06 K, *Inorg. Chem.*, **29** (9), 1599-1601
- [83] Pedersen, B.S., Scheibye, S., Clausen, K., Lawesson, S.O., 1978. Studies On Organophosphorus Compounds .22. Dimer Of Para-Methoxyphenylthionophosphine Sulfide As Thiation Reagent - New Route To Ortho-Substituted Thioesters And Dithioesters, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **87** (4), 293-297
- [84] Jorgensen, K.A., Elwassimy, M.T.M., Lawesson, S.O., 1983. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .62. The Formation Of 9-Acridanethione Using 2,4-Bis[4-Methoxyphenyl]-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane-2,4-Disulfide, *Synthesis-Stuttgart*, (5), 373-373
- [85] Scheibye, S., Shabana, R., Lawesson, S.O., Romming, C., 1982. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .40. Reactions Of Ketones with 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane-2,4-Disulfide, *Tetrahedron*, **38** (7), 993-1001
- [86] Shabana, R., Rasmussen, J.B., Olesen, S.O., Lawesson, S.O., 1980. Imine Chemistry .2. A New Route to Cyclic Enaminones From imines And Beta-Propiolactone or Alpha, Beta-Unsaturated Acids - The Preparation Of Enamino-Thiones, *Tetrahedron*, **36** (20-2), 3047-3051
- [87] Rasmussen, J.B., Shabana, R., Lawesson, S.O., 1981. Enamine Chemistry .19. Preparation and Alkylation Of Cyclic and Non-Cyclic Enamino-Thiones, *Tetrahedron*, **37** (1), 197-206
- [88] Kametani, S., Ohmura, H., Tanaka, H., Motoki, S., 1982. Reaction of Chalcones with 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane-2,4-Disulfide, *Chemistry Letters*, (6), 793-796
- [89] Pedersen, B.S., Scheibye, S., Nilsson, N.H., Lawesson, S.O., 1978. Studies On Organophosphorus Compounds .10. Syntheses of Thioketones, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, **87** (3), 223-228
- [90] Baxter, S.L., Bradshaw, J.S., 1981. New Conversion of Esters to Ethers and its Application to the preparation of Furano-18-Crown-6, *Journal Of Organic Chemistry*, **46** (4), 831-832

- [91] **Pedersen, U., Thorsen, M., Elkhisy, E.E.A.M., Clausen, K., Lawesson, S.O.,** 1982. Studies on Amino-Acids and Peptides .3. 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane 2,4-Disulfide, LR, As A New Racemization Free Coupling Reagent in Peptide-Synthesis, *Tetrahedron*, 38 (22),3267-3269
- [92] **Pedersen, U., Clausen, K., Thorsen, M., Lawesson, S.O.,** 1983. Conf.Int.de Chemie du Phosphore, Nice France
- [93] **Kametani, S., Ohmura, H., Tanaka, H., Motoki, S.,** 1978. Reaction of Chalcones with 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane-2,4-Disulfide, *Chemistry Letters*, (6), 793-796
- [94] **Scheibye, S., Pedersen, B.S., Lawesson, S.O.,** 1978. Studies on Organophosphorus Compounds .23. Synthesis Of Salicylthioamides and 4h-1,3,2-Benzoxazaphosphorine Derivatives From Dimer Of Para-Methoxyphenylthionophosphine Sulfide And Salicylamides, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, 87 (4), 299-306
- [95] **Raucher, S., Klein, P.,** 1980. A Convenient Method For The Selective Reduction Of Amides To Amines, *Tetrahedron Letters*, 21 (42), 4061-4064
- [96] **Adiwidjaja, G., Gunther, H., Voss, J.,** 1980. Activated Thiocarboxylic Esters .7. Are Alpha-Oxothioacyl Chlorides Formed in The Reaction Of Methyl Ketones With Thionyl Chloride, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 19 (7), 563-564
- [97] **Shabana, R., Rasmussen, J.B., Lawesson, S.O.,** 1981. Enamine Chemistry, N-Substitution and-or C-Substitution (Alkylation, Acylation) Of Ethyl 3-Amino-2-Butenoate - The Preparation of 2-Substituted 4-Methyl-1,3-Thiazine-6-Thiones, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, 90 (1), 75-82
- [98] **Clausen, K., Thorsen, M., Lawesson, S.O.,** 1981. Studies on Amino-Acids And Peptides .1. Synthesis of N-Benzyloxycarbonylendothiodipeptide Esters, *Tetrahedron*, 37 (21), 3635-3639
- [99] **Scheibye, S., Elbarbary, A.A., Lawesson, S.O., Fritz, H., Rihs, G.,** 1982. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .61. Formation of 3-Pyrazoline-5-Thione Disulfides From 3,5-Pyrazolidinediones - C-Alkylation Of 3,5-Pyrazolidinediones, *Tetrahedron*, 38 (24), 3753-3760
- [100] **Fluck, E. and Binder, H.,** 1967. Studies On Organophosphorus Compounds *Z.Anorg.Chem.*, 354, 113
- [101] **Maier, L.,** 1980. Top.Phosphorus Chem., Wiley-Interscience, NewYork
- [102] **Corbridge, D.E.,** 1980. Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Elsevier

- [103] **Couturier, R., Paquer, D., Vibet, A.,** 1975. Aliphatic Thioketones - Investigation Of Some Properties, *Bulletin De La Societe Chimique De France Partie Li-Chimie Moleculaire Organique Et Biologique*, (7-8), 1670-1674
- [104] **Mayer, R. and Berthold, H.,** 1963. New organophosphorus-sulfur compounds, *Chem. Ber.* **96**, 3096
- [105] **Clausen, K., Lawesson, S.O.,** 1979. Studies On Organophosphorus Compounds .29. Thiation Of Ethyl 2-Acylaminobenzoates, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, **88** (5): 305-311
- [106] **Clausen, K., Lawesson, S.O.,** 1980. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .30. Synthesis Of Ethyl 2-Thioacylamino-5-Ethyl-3-Thiophenecarboxylates And 2-Substituted 6-Ethylthieno [2,3-D] [1,3] Thiazine-4-Thiones, *Nouv. Journal De Chimie-New Journal Of Chemistry*, **4** (1), 43-46
- [107] **Shabana, R., Rasmussen, J.B., Lawesson, S.O.,** 1981. Enamine Chemistry .22. The Preparation Of 4-Acylaminopent-3-En-2-Ones And The Corresponding Enamino-Thiones, *Tetrahedron*, **37** (9), 1819-1822
- [108] **Hunig, S., Kiesslic, G., Quast, H., Oette, K.H.,** 1971. Azo Dyes By Oxidative Coupling .29. Derivatives Of 3-Methyl-1,2-Benzisothiazolone-2-, 1,3-Benzodithiolone-2-Benzodithiolone and 1,2-Benzodithiolone-3-Hydrazones, *AnnalenDerChemie-JustusLiebig*, **754** (NDEC), 46
- [109] **Elbarbary, A.A., Clausen, K., Lawesson, S.O.,** 1980. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .33. Thiation Of 3,1-Benzoxathian-4-Ones - New Routes To 1,2-Benzisothiazole-3(2H)-Thiones And 3H-1,2-Benzodithiol-3-Imines, *Tetrahedron*, **36** (22), 3309-3315
- [110] **Scheibye, S., Kristensen, J., Lawesson, S.O.,** 1979. Studies On Organophosphorus Compounds .27. Synthesis Of Thionolactones, Thiollactones And Dithiolactones, *Tetrahedron*, **35** (11), 1339-1343
- [111] **Shabana, R., Scheibye, S., Clausen, K., Olesen, S.O., Lawesson, S.O.,** 1980. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .31. Synthesis Of Thiolactams And Thioimides, *Nouveau Journal De Chimie-New Journal Of Chemistry*, **4** (1), 47-51
- [112] **Elbarbary, A.A., Lawesson, S.O.,** 1981. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .36. Simple New Routes To Phosphorins From 2-Hydroxybenzoic, 2-Mercaptobenzoic And 2-Aminobenzoic Acids And Their Derivatives, *Tetrahedron*, **37** (15), 2641-2646
- [113] **Elbarbary, A.A., Scheibye, S., Lawesson, S.O., Fritz, H.,** 1980. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .34. Syntheses Of 2,3-Dihydro-1,3,4,2-

- [114] **Pedersen, B.S., Lawesson, S.O.**, 1979. Studies On Organophosphorus Compounds .28. Syntheses Of 3h-1,2-Dithiole-3-Thiones And 4h-1,3,2,-Oxazaphosphorine Derivatives From The Dimer Of Para-Methoxyphenylthionophosphine Sulfide And Derivatives Of 3-Oxo Carboxylic-Acids, *Tetrahedron*, **35** (20), 2433-2437
- [115] **Elbarbary, A.A., Lawesson, S.O.**, 1981. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .36. Simple New Routes To Phosphorins From 2-Hydroxybenzoic, 2-Mercaptobenzoic And 2-Aminobenzoic Acids And Their Derivatives, *Tetrahedron*, **37** (15), 2641-2646
- [116] **Zeiss, W., Schmidpeter, A.**, 1979. 1,3,4,2-Thiadiazaphospholine-2-Thiones, *Chemical Sciences*, **34** (7), 1042-1043
- [117] **Shabana, R., Rasmussen, J.B., Lawesson, S.O.**, 1981. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .39. The Reaction Of Beta-Propiolactones With 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane 2,4-Disulfide, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, **90** (1), 103-104
- [118] **Baechler, R.D., Daley, S.K., Daly, B., Mcglynn, K.**, 1978. Conversion Of Allyl Sulfoxides into Allyl Disulfides Via Intramolecular Rearrangement Of Thiosulfoxides, *Tetrahedron Letters*, (2), 105-108
- [119] **Jorgensen, K.A., Shabana, R., Scheibye, S., Lawesson, S.O.**, 1980. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .32. Reactions Of 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane-2,4-Disulfide With Compounds Containing The N-JO Function, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, **89** (3), 247-253
- [120] **Jorgensen, K.A., Shabana, R., Scheibye, S., Lawesson, S.O.**, 1980. Studies On Organo-Phosphorus Compounds .32. Reactions Of 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane-2,4-Disulfide With Compounds Containing The N-JO Function, *Bulletin Des Societes Chimiques Belges*, **89** (3), 247-253
- [121] **Echarri, R., Matheu, M.I., Claver, C., Castillon, S.**, 1997. New reaction of tetrabutylammonium Camphorsulfonate with P₄S₁₀. Synthesis and Crystal structure of the first chiral Tetrathiophosphate derivative, *Tetrahedron Letters*, **38**, 36, 6457-6460
- [122] **Asselt, R.V., Vanderzande, D., Gelan, J., Froehling, P.E., Aagaard, O.**, 2000. New synthetic routes to poly(isohianaphthene)III. Polymerization of dithiophthalide and 1,1,3,3-tetrachlorothiophthalan , *Sythetic Metals* **110**, 25-30
- [123] **Sharma, A.K. and Mahajan, M.P.**, 1995. Synthesis Of 5-Isopropenyl Vinyl Substituted Pyrimidinones Via [4+2] Cycloaddition Reactions Of 1,3-Diaza-

- 1,3-Butadienes With Isopropenyl Vinylketenes And Their Further Transformations - [4+2] And Unusual [3+2] Cycloadditions With Alpha-Nitrosostyrenes, *Heterocycles*, **40** (2) 787-800
- [124] **Paulussen, H., Ottenbourgs, B., Vanderzande, D., Adriaensens, P., Gelan, J.,** 1997. Synthesis of poly(isothianaphthene) from 1,1,3,3-tetrachlorothiophthalan and tert-butylmercaptan: mechanism and quantitative analysis by solid state NMR, *Polymer*, **38** (20), 5221-5225
- [125] **Paulussen, H., Adriaensens, P., Vanderzande, D., Gelan, J.,** 1996. Unexpected rearrangements in the synthesis of arylidene- or alkylidene-2-thiophthalides, *Tetrahedron*, **52** (36), 11867-11878
- [126] **Bergman, J., Stalhandske, C.,** 1994. Transformation Of Isatin With P₄S₁₀ To Pentathiepino[6,7-B]Indole in One-Step, *Tetrahedron Letters*, **35** (29), 5279-5282
- [127] **Firoozi, F., Javidnia, K., Kamali, M., Fooladi, A., Foroumadi, A., Shafiee, A.,** 1995. Syntheses Of Substituted 1-Methyl-2-(1,3,4-Thiadiazol-2-YL)-4-Nitropyrroles And 1-Methyl-2-(1,3,4-Oxadiazol-2-YL)-4-Nitropyrroles, *Journal Of Heterocyclic Chemistry*, **32** (1), 123-128
- [128] **Uchikawa, O., Fukatsu, K., Aono, T.,** 1994. Aminothiazole Derivatives .1. A Convenient Synthesis Of Monocyclic And Condensed 5-Aminothiazole Derivatives, *Journal Of Heterocyclic Chemistry*, **31** (4), 877-887
- [129] **Foreman, M.R.S.J., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D.,** 1996. 2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide; Structure and reactions with catechols and [PtCl₂(PR(3))(2)] (R=Et or Bu(II)), *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions*, (18), 3653-3657
- [130] **Shafiee, A., Naimi, E., Mansobi, P., Foroumadi, A., Shekari, M.,** 1995. Syntheses Of Substituted-Oxazolo-1,3,4-Thiadiazoles, 1,3,4-Oxadiazoles, And 1,2,4-Triazoles, *Journal Of Heterocyclic Chemistry*, **32** (4), 1235-1239
- [131] **Marwah, A.K., Marwah, P., Rao, G.S., Trivedi, B.S.,** 1995. Synthesis Of 3-Aryl Thiophenes From Disodium 2-Aryl Succinates - Role Of Red Phosphorus, *Synthetic Communications*, **25** (2), 235-243
- [132] **Cowley, A.H., Hellert, D., Gabbai, F.P., Olbrich, F.,** 1995. Cage Fragmentation Of P₄S₁₀ By T-Bu(3)Ga - Formation And Interconversions Of A Novel Phosphorus-Sulfur-Gallium Ring-System, *Inorganic Chemistry*, **34** (12), 3127-3129
- [133] **Sharma, A.K., Mahajan, M.P.,** 1995. Synthesis Of 5-Isopropenyl Vinyl Substituted Pyrimidinones Via [4+2] Cycloaddition Reactions Of 1,3-Diaza-1,3-Butadienes With Isopropenyl Vinylketenes And Their Further Transformations - [4+2] And Unusual [3+2] Cycloadditions With Alpha-Nitrosostyrenes, *Heterocycles*, **40** (2), 787-800

- [134] **Foreman, M.R.S., Novosad, J., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D.,** 1997. New organophosphorus-sulfur heterocycles, *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions*, (8): 1347-1350
- [135] **Lin, S.C., Yang, F.D., Shiue, J.S., Yang, S.M., Fang, J.M.,** 1998. Indolecarbonyl coupling reactions promoted by samarium diiodide. Application to the synthesis of indole-fused compounds, *Journal Of Organic Chemistry*, **63** (9), 2909-2917
- [136] **Zimmermann, K., Haenel, M.W.,** 1997. Novel syntheses of decacyclene by deoxygenating cyclotrimerisation of acenaphthenequinone with zero-valent titanium or phosphorus pentasulfide, *Synlett*, (5) 609
- [137] **Kim, H.S., Kim, E.A., Jeong, G., Park, Y.T. and Hong, Y.S., Okamoto, Y., Kurasawa, Y.,** 1998. Synthesis of 4H-1,3,4-Oxadiazino[5,6-b]quinoxalines from 2-substituted Quinoxaline 4-Oxides, *J.Heterocyclic Chem.* **35**, 445-450
- [138] **Nagarajan, A., Meltsner, B.R., Delia, T.J.,** 1997. Fused pyrimidines .7. Nucleosides of pyrimidopyrimidinediones and pteridinediones as potential chemotherapeutic agents, *Journal Of Heterocyclic Chemistry*, **34** (5), 1581-1585
- [139] **Landreau, C., Deniaud, D., Reliquet, F., Reliquet, A., Meslin, J.C.,** 2000. [4+2] cycloaddition reactions between 2,4-diamino-1-thia-3-azabutadienes and ketene. Synthesis of new 1,3-thiazin-6-ones, 1,3-thiazine-6-thiones and 2-thioxopyrimidin-4-ones, *Heterocycles*, **53** (12), 2667
- [140] **Sudalai, A., Kanagasabapathy, S., Benicewicz, B.C.,** 2000. Phosphorus pentasulfide: A mild and versatile catalyst-reagent for the preparation of dithiocarboxylic esters, *Organic Letters*, **2** (20), 3213-3216
- [141] **Curphey, T.J.,** 2000. A superior procedure for the conversion of 3-oxoesters to 3H-1,2-dithiole-3-thiones, *Tetrahedron Letters*, **41** (51), 9963-9966
- [142] **Huskic, M., Vanderzande, D., Gelan, J.,** 1999. Synthesis of aza-analogues of poly(isothianaphthene), *Synthetic Metals*, **99** (2), 143-147
- [143] **Rees, C.W., White, A.J.P., Williams, D.J., Rakitin, O.A., Konstantinova, L.S., Marcos, C.F., Torroba, T.,** 1999. Synthesis of bis[1,2]dithiolo[1,4]thiazines and a [1,2]dithiolo[1,4]thiazine from tertiary diisopropylamines, *Journal Of Organic Chemistry*, **64** (14), 5010-5016
- [144] **Brook, D.J.R., Noll, B.C., Koch, T.H.,** 1998. Carbonyl and thiocarbonyl stabilized 1,4-dihydropyrazines: synthesis and characterization, *Journal Of The Chemical Society-Perkin Transactions 1*, (2), 289-292
- [145] **Zhang, W., Henry, Y.,** 2001. A new synthetic route to 3,4-bridged 1,6,6a lambda(4)-trithiapentalenes, *Synlett*, (7), 1129-1130

- [146] **Charrier, J.D., Landreau, C., Deniaud, D., Reliquet, F., Reliquet, A., Meslin, J.C.,** 2001. From benzil arylimines to 2H-benzo-1,4-thiazines, benzothiazoles or indoles, *Tetrahedron*, **57** (19), 4195-4202
- [147] **Mphahlele, M.J., Kaye, P.T.,** 2000. Benzodiazepine analogues. Part 19. H-1 and C-13 NMR spectroscopic studies of 2-phenyl-1,4- and 1,5-benzoheterazepinethione derivatives, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **38** (3), 207-209
- [148] **Dai, Z.F., Qun, L., Peng, B.X.,** 1997. Synthesis and characterization of some unsymmetric substituted bis(dithiobenzil)nickel complex dyes, *Dyes And Pigments*, **35** (1), 23-29
- [149] **Toda, F., Tokunaga, Y.,** 1987. A New Propargylic Rearrangement Of Acetylenic Alcohols By P_4S_{10} - A New Preparative Method For Monothio-Alpha-Diketone, *Chemistry Letters*, (7), 1299-1300
- [150] **Shridhar, D.R., Jogibhukta, M., Shanthan, Rao.R., Handa, V.K.,** 1982. An improved method for the preparation of 2,5-disubstituted thiophenes, *Communications*, 1061-1062
- [151] **Nomura, R., Hasegawa, Y., Ishimoto, M., Toyosaki, T., Matsuda, H.,** 1992. Carbonylation Of Amines By Carbon-Dioxide in The Presence Of An Organoantimony Catalyst, *Journal Of Organic Chemistry*, **57** (26), 7339-7342
- [152] **Kiebooms, R.H.L., Adriaenssens, P.J.A., Vanderzande, D.J.M., Gelan, J.M.J.V.,** 1997. Grignard reactions on ortho dicarboxylic arene derivatives. Synthesis of 1,3-dithienylisothianaphthene compounds, *Journal Of Organic Chemistry*, **62** (5), 1473-1480
- [153] **Cea, P., Pardo, J.I., Urieta, J.S., Lopez, M.C., Royo, F.M.,** 2000. Study and interpretation of the electrochemical behavior of some TTF derivatives, *Electrochimica Acta*, **46**, 589-597
- [154] **Suzuki, T., Yamada, M., Ohkita, M., Tsuji, T.,** 2001. Generation and amphoteric redox properties of novel neutral radicals with the TTF-TCNQ hybrid structure, *Heterocycles*, **54** (1), 387-394
- [155] **Batanero, B., Horcajada, R., Mallmann, R., Quintanilla, M.G., Barba, F.,** 2002. Cathodic reduction of phenacyl thiocyanate, *Electrochimica Acta*, **47** (11), 1761-1764
- [156] **Eichinger, K., Mayr, P., Nussbaumer, P.,** 1989. A Simple Synthesis of 3,5-Substituted and 2,3,5-Alkyl-Substituted or 2,3,5-Aryl-Substituted Thiophenes, *Synthesis-Stuttgart*, **3**, 210-211

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI : Figen TÜRKSOY

GÖREVİ : Araştırmacı

• Adres : TÜBİTAK-MAM MKTAE Gebze-KOCAELİ

• Telefon : 0-262-641 23 00 / 3816 - 3625

• E-mail : Figen.Turksoy@mam.gov.tr

ÖĞRENİM DURUMU :

- 2004 Dr., İTÜ Fen Fak. Kimya
- 1995 Y. Lisans, Ege Üniversitesi, Fen Fak. Biyokimya
- 1993 Ege Üniversitesi, Fen Fak. Kimya
- 1987 Köyceğiz Naip Hüseyin Lisesi

YAYINLARI :

Makaleler :

1. "New substrates for the preparation of electroactive materials: the synthesis of chiral tetrathiafulvalene derivatives with hydroxy-functionalised butane-1,4-dithio bridges", G. A. Horley, T. Ozturk, F. Turksoy, J. D. Wallis, *J.Chem.Soc., Perkin Trans 1*, 1998, 3225 - 3231.
2. "A Highly Functionalized BEDT-TTF Derivative *Phosphorus, Sulfur and Silicon*" T. Ozturk, F. Turksoy, E. Ertas, 1999, 414-418.
3. "Novel organosulfur donors containing hydroxyfunctionalities: synthesis of bis[2,2-bis(hydroxymethyl)propane-1,3-diylidithio]-tetrathiafulvalene and related materials", T. Ozturk, N. Saygılı, S. Ozkara, M. Pilkington, C. R. Rice, D. A. Tranter, F. Turksoy, J. D. Wallis, *J.Chem.Soc., Perkin Trans 1*, 2001, 407-414.
4. "An in depth study of the formation of new tetrathiafulvalene derivatives from 1,8-diketones" F.Turksoy, J.D. Wallis, U. Tunca, T.Ozturk, *Tetrahedron*, 2003, 59, 8107-8116
5. "Phenylene-2,5-dimethylpyrazine co-oligomers : synthesis by Suzuki couplings, X-ray structures of neutral and diprotonated teraryl species and efficient blue emission", F. Turksoy, G. Hughes, A.S. Batsanov, M.R. Bryce, *J.Mater.Chem.*, 2003, 13, 1554-1557
6. "2,5-Di(aryleneethynyl)pyrazine derivatives:synthesis, structural and optoelectronic properties" L.Zhao, I.F. Perepichka, F.Turksoy, A.S. Batsanov, A.Beeby, K.S. Findlay and M.R. Bryce, *New J. Chem.* 2004, Kabul edildi.

Patent:

- 1- "The Synthesis of Extended Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene Derivatives and Their Dihydroxyl Analogues", T. Ozturk, F. Turksoy, J. D. Wallis, U. Tunca, PCT/TR 99/00050.